



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I842725 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：108126978

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 30 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/08 (2006.01)****H01M50/10 (2021.01)****B65D85/88 (2006.01)****C08J5/18 (2006.01)****C08J7/04 (2020.01)**

(30)優先權：2018/07/31 日本

2018-143915

(71)申請人：日商尤尼吉可股份有限公司(日本)UNITIKA LTD. (JP)

日本

(72)發明人：松本真實 MATSUMOTO, MASAMI (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 201222930A1

JP 2014-7130A

WO 2018/025924A1

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：6 共 62 頁

(54)名稱

聚醯胺系積層薄膜及其製造方法

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種聚醯胺系積層薄膜，即使其保護層較薄仍可發揮優良的耐電解液性。

本發明用以解決課題的手段在於提供一種聚醯胺系積層薄膜，包含：聚醯胺系薄膜基材、及形成在前述基材至少單面的保護層，其特徵在於：(1)保護層以直接接觸聚醯胺系薄膜基材表面的方式形成；(2)至少 1 個保護層配置為聚醯胺系積層薄膜的最表面層；(3)保護層中包含共聚聚酯樹脂，該共聚聚酯樹脂包含二羧酸成分及二醇成分作為構成成分，且在衍生自二羧酸之結構單元 100 莫耳%中具有萘骨架之二羧酸成分為 50 莫耳%以上；(4)保護層的厚度為 1.5 μ m 以下。

The object of the present invention is to provide a polyamide-based laminated film capable of exhibiting excellent electrolytic solution resistance in spite of the fact that the protective layer of the film is relatively thin.

The present invention relates to a polyamide-based laminated film comprising a polyamide-based film substrate and a protective layer formed on at least one side of the substrate, wherein

(1) the protective layer is in direct contact with the surface of the polyamide-based film substrate,

(2) at least one of the protective layers is disposed as the outermost surface layer of the polyamide-based laminated film,

(3) the protective layer comprises a copolymerized polyester resin in which a dicarboxylic acid component and a diol component are contained as constituent components, and in which a content of a dicarboxylic acid component having a naphthalene skeleton is 50 mol% or more in 100 mol% of structural units derived from dicarboxylic acid, and

(4) the thickness of the protective layer is 1.5 μ m or less.



I842725

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

聚醯胺系積層薄膜及其製造方法

【英文發明名稱】

POLYAMIDE-BASED LAMINATED FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

【中文】

本發明之課題在於提供一種聚醯胺系積層薄膜，即使其保護層較薄仍可發揮優良的耐電解液性。

本發明用以解決課題的手段在於提供一種聚醯胺系積層薄膜，包含：聚醯胺系薄膜基材、及形成在前述基材至少單面的保護層，其特徵在於：(1)保護層以直接接觸聚醯胺系薄膜基材表面的方式形成；(2)至少1個保護層配置為聚醯胺系積層薄膜的最表面層；(3)保護層中包含共聚聚酯樹脂，該共聚聚酯樹脂包含二羧酸成分及二醇成分作為構成成分，且在衍生自二羧酸之結構單元100莫耳%中具有萘骨架之二羧酸成分為50莫耳%以上；(4)保護層的厚度為1.5 μ m以下。

【英文】

The object of the present invention is to provide a polyamide-based laminated film capable of exhibiting excellent electrolytic solution resistance in spite of the fact that the protective layer of the film is relatively thin.

The present invention relates to a polyamide-based laminated film comprising a polyamide-based film substrate and a protective layer formed on at least one side of the substrate, wherein

(1) the protective layer is in direct contact with the surface of the polyamide-based film substrate,

(2) at least one of the protective layers is disposed as the outermost surface layer of the polyamide-based laminated film,

(3) the protective layer comprises a copolymerized polyester resin in which a dicarboxylic acid component and a diol component are contained as constituent components, and in which a content of a dicarboxylic acid component having a naphthalene skeleton is 50 mol% or more in 100 mol% of structural units derived from dicarboxylic acid, and

(4) the thickness of the protective layer is 1.5 μ m or less.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯胺系積層薄膜及其製造方法

【英文發明名稱】

POLYAMIDE-BASED LAMINATED FILM AND
METHOD FOR PRODUCING SAME

【技術領域】

【0001】發明領域

本發明涉及用以包裝或被覆特別是電子零件、電子、其他電子裝置等各種產品的聚醯胺系積層薄膜。

【先前技術】

【0002】發明背景

以往大多使用包含聚醯胺薄膜的積層薄膜作為電池(鋰離子二次電池等)的外裝材。作為外裝材的代表例，已知依照聚醯胺薄膜/鋁箔/密封層的順序積層的積層體。在使用此積層體作為外裝材的鋰離子二次電池中，積層體以前述聚醯胺薄膜配置在電池外側，且密封層配置在內側(電池內部)的方式被加工成容器狀。然後，在將電極等包裝在容器內部後，注入電解液。

【0003】在製造這樣的鋰離子二次電池時，要進行將電解液注入電池內部的步驟，及在此注入後將外裝材進行熱封的步驟等。在這些步驟中，會有電解液濺出而附著在外裝材外側之聚醯胺薄膜的情形。由於聚醯胺薄膜對電解液的耐性(耐電解液性)低，因此在如前述積層體將聚醯胺薄膜配置於外側的情況下，若電解液附著在聚醯胺薄膜會

使薄膜表面白化，或者產生分解反應等。結果，可能造成產品的外觀缺陷、薄膜的強度降低等。再者，當電解液從聚醯胺薄膜的劣化部分侵入並接觸到鋁箔時，會有鋁箔被腐蝕的疑慮。在此情況下，會造成外裝材喪失所需強度的問題。

【0004】 為了解決上述的問題，已提案有在聚醯胺薄膜的外側表面設置保護層的方法。例如，在專利文獻1中，揭示有使用聚對苯二甲酸乙二酯作為保護層的外裝材。在專利文獻2中，揭示有使用將聚酯薄膜與聚醯胺薄膜的積層體延伸之薄膜的外裝材。在專利文獻3至5中，揭示有將特定樹脂製成之塗層作為保護層積層於最外層的外裝材。

先行技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：日本國特開2002-56824號公報

專利文獻2：日本國特開2013-240938號公報

專利文獻3：日本國特開2000-123799號公報

專利文獻4：日本國特開2014-176999號公報

專利文獻5：日本國特開2014-176998號公報

【發明內容】

【0006】 發明概要

發明欲解決的課題

專利文獻1至2之外裝材係使用聚酯系薄膜作為聚醯胺薄膜的保護層。然而，除了在聚醯胺薄膜與聚酯系薄膜之間設置接著劑層的步驟之外，還需要另行將聚酯系薄膜

進行積層的步驟，因此製造步驟會變得複雜，此外還會妨礙成本降低。此外，由於總重量會增加接著劑的重量，因此在電池輕量化方面係屬不利。

【0007】在專利文獻3至5中揭示的塗層係包含聚偏二氯乙烯、聚胺酯等樹脂成分。然而，為了賦予對電解液足夠的保護功能，作為保護層有必要確保至少 $1\mu\text{m}$ 以上的厚度。因此，由於除了保護層本身的材料成本會變高以外，乾燥步驟所需的能量成本也會變高，因此在經濟方面為不利。此外，由於藉由後塗佈法形成保護層，因此除了步驟數增加會導致成本增加以外，還會有乾燥步驟的熱量對基材薄膜的物性造成不良影響的疑慮。

【0008】因此，本發明的主要目的係提供一種聚醯胺系積層薄膜，即使保護層較薄仍可發揮優良的耐電解液性。用以解決課題的手段

【0009】本發明人係為了解決上述問題點不斷努力研究的結果，發現藉由在聚醯胺薄膜的表面設置包含特定共聚聚酯樹脂之保護層，可達成上述目的，而得以完成本發明。

【0010】亦即，本發明涉及下述聚醯胺系積層薄膜及其製造方法。

1.一種聚醯胺系積層薄膜，包含聚醯胺系薄膜基材、及形成於前述基材至少單面的保護層，其特徵在於：

(1)保護層以直接接觸聚醯胺系薄膜基材表面的方式形成；

(2)至少1個保護層配置為聚醯胺系積層薄膜的最表面層；

(3)保護層中包含共聚聚酯樹脂，該共聚聚酯樹脂包含二羧酸成分及二醇成分作為構成成分，且在衍生自二羧酸之結構單元100莫耳%中具有萘骨架之二羧酸成分為50莫耳%以上；；以及

(4)保護層的厚度為1.5 μm 以下。

【0011】2.如前述第1項之聚醯胺系積層薄膜，其滿足下述通式(1)：

$$(\text{HzX}) - (\text{Hz0}) < 3.0 \quad \dots \text{式(1)}$$

(惟，前述Hz0為依據日本工業規格「JIS K 7136」測量的霧度值，且前述HzX為在測量前述Hz0後使電解液附著於保護層的狀態下，在溫度23 $^{\circ}\text{C}$ 及濕度50%RH下保持12小時後，依與Hz0相同方式測量的霧度值。前述電解液為在由碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸甲乙酯=1/1/1(體積比)構成的混合液中將 LiPF_6 稀釋至濃度1莫耳/L的溶液)，

且Hz0為10以下的範圍內。

【0012】3.如第1項之聚醯胺系積層薄膜，其中保護層的表面粗度(Ra)為45nm以下。

【0013】4.如第1項之聚醯胺系積層薄膜，其中共聚聚酯樹脂的玻璃轉移溫度為60~145 $^{\circ}\text{C}$ 。

【0014】5.如第1項之聚醯胺系積層薄膜，其中保護層更包含三聚氰胺樹脂、異氰酸酯化合物、碳二亞胺化合物、及嘮啞啉化合物中的至少1種。

【0015】6.如第1至5項中任一項之聚醯胺系積層薄膜，其係以使保護層直接接觸聚醯胺系薄膜基材之至少單面的方式積層，且為

(a)依序包含保護層、聚醯胺系薄膜基材、阻隔層、及熱熔接層的積層體，或

(b)依序包含保護層、聚醯胺系薄膜基材、保護層、阻隔層、及熱熔接層的積層體。

【0016】7.如第1至6項中任一項之聚醯胺系積層薄膜，其係用以包裝物品。

【0017】8.一種電池，包含：

發電要素，包含負極、正極、隔板、及電解質；及外裝材，用以包裝該發電要素；其特徵為：

前述外裝材為如第1至5項中任一項之聚醯胺系積層薄膜，且配置成該保護層作為該電池的最外層。

【0018】9.一種聚醯胺系積層薄膜之製造方法，係製得如前述第1至5項中任一項之聚醯胺系積層薄膜的製造方法，包含：

(1)將包含共聚聚酯樹脂之保護層形成用塗覆液塗佈至未延伸聚醯胺系薄膜或單軸延伸聚醯胺系薄膜的步驟，該共聚聚酯樹脂包含二羧酸成分及二醇成分作為構成成分，且在二羧酸成分100莫耳%中具有萘骨架之二羧酸成分為50莫耳%以上；及

(2)將具有藉前述塗佈而得之塗膜的聚醯胺系薄膜予以延伸，藉此而得到已朝MD方向及TD方向延伸之雙軸延

伸薄膜之單面或雙面上形成有保護層之聚醯胺系積層薄膜的步驟。

發明效果

【0019】根據本發明，可提供一種聚醯胺系積層薄膜，即使保護層相對較薄仍可發揮優良的耐電解液性。

【0020】尤其，由於本發明之聚醯胺系積層薄膜的保護層係含有在酸成分中具有萘骨架之二羧酸成分為50莫耳%以上的共聚聚酯樹脂，因此即使保護層的厚度為較薄的 $1.5\mu\text{m}$ 以下，仍可發揮優良的耐電解液性。因此，即使在有電解液附著時，仍可有效地抑制聚醯胺系薄膜的白化、分解反應等。結果，可持續維持聚醯胺系積層薄膜的強度。

【0021】此外，由於保護層的表面粗度相對較小(凹凸較少)，因此在有電解液附著的情況下液滴也不易滯留。因此可防止由於電解液長時間附著造成保護層變質。

【0022】而且，由於保護層厚度較薄，連帶以聚醯胺系積層薄膜而言也可變得較薄，因此即使是在密著於被包裝體的狀態下被覆的情況，仍可獲得優良的成形服貼性。因此，適合使用要求密著性等的鋰離子二次電池外裝材等。

【0023】由於保護層的厚度薄至 $1.5\mu\text{m}$ 以下，而可在相對溫和的熱處理條件下輕易形成，因此可將對聚醯胺系薄膜基材之物性造成的影響抑制到最小限度。這也有助於實現兼顧優良之耐電解液性、機械特性、抗結塊性等的聚醯胺系積層薄膜。

【0024】尤其，使用於鋰離子二次電池的電解液係使離子性物質溶解於極性溶劑而調製，是具有導電性的液體。離子性物質通常使用六氟磷酸鋰(LiPF₆)。LiPF₆若與水反應，會產生屬於強酸性介質的氫氟酸(氟化氫)。因此當電解液在空氣中附著的情況下，空氣中的水分會與電解液中的LiPF₆反應生成氫氟酸。使用於鋰離子二次電池外裝材的聚醯胺薄膜會因該氫氟酸而溶解。相對於此，本發明之聚醯胺系積層薄膜由於具有如上述的特定保護層，因此即使有包含LiPF₆等之電解液附著，聚醯胺薄膜仍可維持強度而不會劣化。

【0025】在本發明之製造方法中，由於可藉由將特定的保護層形成用塗覆液以線內塗佈(*inline coat*)進行塗佈來形成保護層，因此可用工業規模廉價地製造如上述在耐電解液性等方面為優良的聚醯胺系積層薄膜。尤其，由於保護層的厚度可薄至1.5μm以下，而可以相對溫和條件之線內塗佈輕易形成，結果，可將對聚醯胺系薄膜基材等之物性造成的影響抑制到最小限度。以這點點而言，亦有助於實現兼顧優良之耐電解液性、機械特性、抗結塊性等的聚醯胺系積層薄膜。

【0026】此外，在本發明之製造方法中，由於可藉由將特定的保護層成形用塗覆液利用線內塗佈來形成保護層，因此可使保護層的表面更加平坦。藉此，亦可對提高耐電解液性有所貢獻。儘管原因尚不清楚，但推測應由如以下的作用機制造成。在線內塗佈法中，藉保護層成形用

塗覆液而得之塗膜係與聚醯胺薄膜一起接受延伸與熱處理，藉由在延伸的同時進行熱處理，可形成以共聚聚酯樹脂為主成分的高密度皮膜，因此使保護層表面變得平滑而可形成表面凹凸較少的表面。結果，推測由於保護層表面是凹凸較少的表面，即使有電解液附著也不易滯留，所以可獲得對電解液具有高保護性能的保護層。

【0027】具有如此特徵的本發明之聚醯胺系積層薄膜，適合使用於有電解液(或酸性液體)附著之疑慮的用途。尤其，適合使用於例如以鋰離子二次電池等為首之各種電池(尤其為積層型電池)的外裝材等。

【圖式簡單說明】

【0028】圖1係顯示本發明之聚醯胺系積層薄膜之實施形態的圖。

【0029】圖2係顯示本發明之聚醯胺系積層薄膜之實施形態的圖。

【0030】圖3係顯示測量本發明之聚醯胺系積層薄膜之厚度精確度的方法的概念圖。

【0031】圖4係顯示將本發明之聚醯胺系積層薄膜作為外裝材使用之電池的外觀圖。

【0032】圖5係顯示將本發明之聚醯胺系積層薄膜作為外裝材使用之電池結構的示意圖。

【0033】圖6係顯示將本發明之聚醯胺系積層薄膜作為外裝材使用之電池結構的示意圖。

【實施方式】

【0034】 1.聚醯胺系積層薄膜

本發明之聚醯胺系積層薄膜(本發明薄膜)係包含聚醯胺系薄膜基材、及形成在前述基材之至少單面的保護層者，其特徵在於：

(1)保護層以直接接觸聚醯胺系薄膜基材表面的方式形成；

(2)至少1個保護層配置為聚醯胺系積層薄膜的最表面層；

(3)保護層中包含共聚聚酯樹脂，該共聚聚酯樹脂包含二羧酸成分及二醇成分作為構成成分，且在衍生自二羧酸之結構單元100莫耳%中具有萘骨架之二羧酸成分為50莫耳%以上；以及

(4)保護層的厚度為1.5 μm 以下。

A.本發明薄膜的層結構

【0035】如上述，本發明薄膜係以包含聚醯胺系薄膜基材、及形成在前述基材至少單面之保護層的聚醯胺系積層薄膜作為基本構成。亦即，係一種積層體，其基本構成是使保護層未透過接著劑層以鄰接於聚醯胺系薄膜基材之單面或雙面的方式形成。

【0036】在圖1顯示本發明薄膜之層結構的例。圖1A顯示保護層12被積層在聚醯胺系薄膜基材11單面的積層體(本發明薄膜)10。圖1B顯示保護層12、12被積層在聚醯胺系薄膜基材11雙面的積層體(本發明薄膜)10'。在這些情況下，任一情況的保護層皆被配置為最表面層(最外層)。

像這樣藉由使保護層作為最表面層露出，例如在以保護層面向外側的狀態下製作由本發明薄膜製成之包裝體(袋體等)時，可自外部保護該包裝體的內容物。

【0037】在本發明薄膜中，只要如上述保護層直接形成在聚醯胺系薄膜基材上，且至少1個保護層配置成最表面層，便可進一步積層其他的層。可舉出例如阻隔層(阻氣層、水蒸氣阻隔層等)、印刷層、熱熔接層(接著劑層、密封層、熱封層)、底漆層(錨固塗佈層)、抗靜電層、蒸鍍層、紫外線吸收層、紫外線阻斷層等。

【0038】圖2顯示除了聚醯胺系薄膜基材及保護層之外，進一步積層其他任意的層之聚醯胺系積層薄膜的層結構例。圖2A顯示在圖1A之積層體10進一步依序積層阻隔層13、熱熔接層14而成的積層體20。由於此積層體20係在聚醯胺系薄膜基材11中未形成保護層12的面積層阻隔層13、熱熔接層14，因此可維持保護層12作為最表面層露出的狀態。在圖2B顯示在圖1B之積層體10'進一步依序積層阻隔層13、熱熔接層14而成的積層體20'。儘管此積層體20'在聚醯胺系薄膜基材11的任一方保護層12上積層阻隔層13、熱熔接層14，但可維持另一方的保護層12作為最表面層露出的狀態。此外，如圖2所示，在本發明薄膜具有熱熔接層的情況下，熱熔接層被配置成最表面層。

【0039】在下文中，除了構成本發明薄膜的聚醯胺系薄膜基材及保護層之外，還會對任意的層分別進行說明。

A-1. 聚醯胺系薄膜基材

【0040】聚醯胺系薄膜基材係構成本發明薄膜的基材(芯材)之物，通常以經預成形為薄膜的形式來提供。聚醯胺系薄膜基材可為單層結構，亦可為由2個或其以上的聚醯胺系薄膜積層的多層結構。此外，在為多層結構的情況下，各層可彼此為相同的組成，亦可為不同的組成。

【0041】聚醯胺系薄膜基材係以聚醯胺系樹脂為主成分，但亦可包含其他成分。在此情況下，聚醯胺系樹脂在聚醯胺系樹脂基材中的含量比例沒有限制，但通常為70至100質量%，尤以90至99.5質量%為佳。

【0042】聚醯胺系樹脂只要為在其分子內具有醯胺鍵(-CONH-)之可熔融成形之熱塑性樹脂即可，可使用已知或市售的樹脂。因此，可舉出例如內醯胺類、 ω -胺基酸類或二元酸類與二胺縮聚而得的聚醯胺。

【0043】內醯胺類可舉出例如 ϵ -己內醯胺、庚內醯胺、辛內醯胺(capryl lactam)、月桂內醯胺等。

【0044】 ω -胺基酸類可舉出例如6-胺基己酸、7-胺基庚酸、9-胺基壬酸、11-胺基十一烷酸等。

【0045】二元酸類可舉出例如己二酸、戊二酸、庚二酸、桂酸、杜鵑花酸、泌脂酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十六烷二酸、二十烷二酸、二十碳二烯二酸、2,2,4-三甲基己二酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、伸苯二甲基二羧酸等。

【0046】二胺類可舉出例如伸乙二胺、三亞甲基二胺、四亞甲基二胺、五亞甲基二胺、六亞甲基二胺、九亞

甲基二胺、十亞甲基二胺、十一亞甲基二胺、2,2,4(或2,4,4)-三甲基六亞甲基二胺、環己烷二胺、雙-(4,4'-胺基環己基)甲烷、間苯二甲胺等。

【0047】將此等縮聚而得的聚合物或此等的共聚物可使用例如尼龍6、7、11、12、6.6、6.9、6.11、6.12、6T、9T、10T、6I、MXD6(聚間苯二甲基己二醯胺)、6/6.6、6/12、6/6T、6/6I、6/MXD6等。此等可使用1種或併用2種以上。從耐熱性與機械特性之平衡優良的觀點來看，此等之中，聚醯胺系樹脂以包含尼龍6為佳。

【0048】此外，被採用為聚醯胺系薄膜基材之聚醯胺系樹脂的相對黏度並無特別限制，但通常以1.5至5.0左右為佳，尤以2.0至4.0為較佳。聚醯胺的相對黏度若未達1.5，則有所得之膜的力學特性容易顯著降低的疑慮。另一方面，相對黏度若超過5.0，則容易對膜之製膜性造成障礙。再者，上述相對黏度係使用烏氏黏度計(Ubbelohde viscometer)測量已使聚醯胺溶解於96%硫酸成濃度1.0g/dl之試料溶液(液溫25°C)所得之值。

【0049】如上述，聚醯胺系薄膜基材係除了聚醯胺系樹脂之外，亦可在不妨礙本發明效果的範圍內包含其他成分。其他成分可舉出已知或市售的添加劑。更具體而言，例如為金屬(金屬離子)、顏料、熱穩定劑、抗氧化劑、耐候劑、阻燃劑、可塑劑、脫模劑、強化劑(填料)等。尤其，熱穩定劑或抗氧化劑適合使用受阻酚類、磷化合物、受阻胺類、硫化合物、銅化合物、鹼金屬鹵化物等。

【0050】此外，為了提高薄膜的滑移性等，宜在滿足表面粗度(Ra)為45nm以下的範圍含有至少1種無機潤滑劑或有機潤滑劑。潤滑劑的具體例可舉出例如黏土、滑石、碳酸鈣、碳酸鋅、矽灰石、二氧化矽、礬土、氧化鎂、矽酸鈣、鋁酸鈉、鋁酸鈣、鋁矽酸鎂、玻璃中空球(glass balloon)、碳黑、氧化鋅、三氧化二銻、沸石、水滑石、層狀矽酸鹽等無機潤滑劑；芥酸醯胺、油酸醯胺、硬脂酸醯胺、亞乙基雙硬脂酸醯胺、亞乙基雙亞乙基雙油酸醯胺、六亞甲基雙硬脂酸醯胺、六亞甲基雙油酸醯胺亞甲基雙硬脂酸醯胺等有機潤滑劑。

【0051】聚醯胺系薄膜基材的厚度並無特別限制，通常以4至30 μm 為佳，尤以5至25 μm 為較佳。厚度若未達4 μm 則機械性強度容易不足，成形性會降低。另一方面，厚度若超過30 μm 則重量增加，變得難以使用在欲謀求輕量化的用途。由於如果機械性強度足夠，則厚度較薄者可封入更多的電解液，因此在確保內容物量或電容量的觀點上頗佳。

【0052】此外，從機械性強度的觀點來看，聚醯胺系薄膜基材以經過延伸者為佳。亦即，以具有配向性的結構為佳。在此情況下，可為單軸延伸或雙軸延伸，但尤以具有透過雙軸延伸獲得的配向性為佳。延伸比可在後述的範圍內進行適當設定。

【0053】聚醯胺系薄膜基材，為了提高在作成積層體時構成積層體之各層間的密著力，以具有至少單面施行電

暈處理、電漿處理、臭氧處理等已知表面處理的表面為佳。尤其，表面粗度以10nm以上為佳。再者，從耐電解液性以及提高抗結塊性的觀點來看，以與保護層面的表面粗度相同或更高為佳。亦即，在本發明中以「保護層面表面粗度 \leq 聚醯胺系基材薄膜表面粗度」為佳。

A-2. 保護層

【0054】保護層包含共聚聚酯樹脂，該共聚聚酯樹脂包含二羧酸成分及二醇(glycol)成分作為構成成分，且在衍生自二羧酸之結構單元100莫耳%中，具有萘骨架之二羧酸成分為50莫耳%以上(以下將此特定的共聚聚酯樹脂稱為「共聚聚酯樹脂A」)。因此，如此的共聚聚酯樹脂A適合使用例如將上述二羧酸成分與二醇成分進行縮聚反應而得的共聚物。

(a) 共聚聚酯樹脂A

二羧酸成分

【0055】二羧酸成分並無特別限制，可舉出例如對苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸、4,4'-二羧基聯苯、苯基二羧酸、二苯基磺基二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸、5-鈉磺基二羧酸等芳香族二羧酸；草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、戊二酸、泌脂酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十八烷二酸、二聚酸、馬來酸、富馬酸、伊康酸、檸康酸等脂肪族二羧酸；1,4-環己烷二羧酸等脂環族二羧酸；對羥基苯甲酸等羥基羧酸等。此等可使用1種或2種以上。

【0056】其中，具有萘骨架之二羧酸成分(以下亦稱為「二羧酸成分A」)可舉出例如2,6-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸等。其中，在本發明從立體障礙小、高結晶性的觀點來看，尤以2,6-萘二羧酸為佳。

【0057】然後，在本發明中，二羧酸成分A在衍生自二羧酸成分之結構單元(100莫耳%)中通常含有50莫耳%以上，尤以含有60莫耳%以上為佳，又以含有70莫耳%以上為較佳，其中以含有80莫耳%以上為最佳。藉此，可確保更高的耐電解液性。二羧酸成分含量的上限值並無特別限制，通常可為95莫耳%左右。

【0058】在此情況下，二羧酸成分A以外之二羧酸成分(以下稱為「二羧酸成分B」)的含量並無特別限制，在衍生自二羧酸成分之結構單元(100莫耳%)中通常含有1至50莫耳%左右，尤以含有5至45莫耳%為佳。

【0059】在本發明中，從立體障礙小、高結晶性的觀點來看，二羧酸成分B尤以使用對苯二甲酸為佳。在包含對苯二甲酸的情況下，衍生自二羧酸成分之結構單元(100莫耳%)中之對苯二甲酸的含量並無特別限制，通常為3至50莫耳%左右，尤以含有5至45莫耳%為較佳，其中以含有10至40莫耳%為最佳。因此，在本發明中，二羧酸成分適合採用含有2,6-萘二羧酸及對苯二甲酸的組成。更具體而言，可舉出在衍生自二羧酸成分之結構單元(100莫耳%)中，衍生自二羧酸成分之結構單元(100莫耳%)中包含50莫耳%以上之2,6-萘二羧酸及5莫耳%以上之對苯二甲酸

的組成。因此，亦可採用例如在衍生自二羧酸成分之結構單元(100莫耳%)中，衍生自二羧酸成分之結構單元(100莫耳%)中包含55至90莫耳%以上之2,6-萘二羧酸及5至45莫耳%以上之對苯二甲酸的組成。

【0060】另外，在本發明中，二羧酸成分B可含有己二酸、泌脂酸等脂肪族二羧酸，但由於此等的含量變多時，會有保護層之耐電解液性降低的疑慮，因此脂肪族二羧酸的含量在衍生自二羧酸之結構單元(100莫耳%)中以20莫耳%以下為佳，尤以15莫耳%以下為佳，其中以5莫耳%以下為最佳。

【0061】此外，在有使用二羧酸成分B的情況下，二羧酸成分A與二羧酸成分B的調配比例(莫耳比)，通常為50：50至98：2左右，尤期望為80：20至95：5左右。

二醇成分

【0062】二醇成分並無特別限制，可舉出例如乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等脂肪族二羥基化合物；二乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等聚氧化伸二醇；1,4-環己烷二甲醇、螺二醇等之脂環族二羥基化合物；雙酚A等芳香族二羥基化合物。此等可使用1種或2種以上。

【0063】從強化耐電解液性的觀點來看，在此等中以脂肪族二羥基化合物為佳，其中以包含碳數4以下之脂肪族二羥基化合物為較佳。更具體而言，可舉出乙二醇、二

乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇中的至少1種。

【0064】脂肪族二羥基化合物通常以在衍生自二醇成分之結構單元(100莫耳%)中含有50莫耳%以上為佳，尤以60莫耳%以上為較佳，又以70莫耳%以上為更佳，其中以80莫耳%以上為最佳。此含量的上限值例如可為100莫耳%，但不限於此。

【0065】另外，在本發明中亦可含有例如1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇等碳數5以上的脂肪族二醇，但由於其含量太高容易使耐電解液性降低，因此碳數5以上之脂肪族二醇的含量以在衍生自二醇成分之結構單元100莫耳%中含有0至25莫耳%左右為佳。

其他共聚成分

【0066】在共聚聚酯樹脂A為水系保護層形成用塗覆液的情況下，二羧酸成分B以含有具磺酸基(-SO₃H)之二羧酸成分為佳，尤以具磺酸基之芳香族二羧酸為佳)。例如以5-磺酸基間苯二甲酸、2-磺酸基間苯二甲酸、4-磺酸基間苯二甲酸、磺酸基對苯二甲酸及4-磺酸基萘-2,6-二羧酸中的至少1種為佳，從成本來看尤以5-磺酸基間苯二甲酸為佳。亦即，適合使用不具萘骨架且具磺酸基之二羧酸成分作為二羧酸成分B。另外，在同時屬於二羧酸A、B之化合物的情況下，該化合物的含量亦可當作二羧酸B進行計算。

【0067】具磺酸基之二羧酸成分的含量以在衍生自二羧酸成分之結構單元100莫耳%中為3.5至30莫耳%為佳，其中以4至20莫耳%為佳，又以4至10莫耳%為尤佳。

共聚聚酯樹脂A的物性等

【0068】 共聚聚酯樹脂A之玻璃轉移溫度以60°C以上為佳，尤以80°C以上為較佳，其中以100°C以上為最佳。由於在玻璃轉移溫度未達60°C時，構成共聚聚酯樹脂之分子鏈間的拘束力會變弱，因此會有耐電解液性較差的情況。

【0069】 另一方面，如後述，本發明薄膜係以將用以形成保護層的保護層形成用塗覆液塗佈至未延伸或單軸延伸後之聚醯胺薄膜後施行延伸來製造為佳，但若共聚聚酯樹脂A的玻璃轉移溫度變高，則其與聚醯胺薄膜的延伸服貼性會降低，並使薄膜容易被切斷，因此玻璃轉移溫度以145°C以下為佳，其中以140°C以下為較佳。

【0070】 此外，共聚聚酯樹脂A亦可具有交聯結構。例如可藉由使用與共聚聚酯樹脂A之末端基的羧基或羥基進行反應的交聯劑來形成交聯結構。結果，可表現較優良的耐電解液性、物理特性等。交聯劑只要可進行上述反應便無特別限制，但以包含三聚氰胺樹脂、異氰酸酯化合物、碳二亞胺化合物、嘔啞啉化合物中的至少1種為佳。此等可使用已知物或市售物。

【0071】 交聯劑在保護層中以含有0.1至15質量%為佳，尤以含有0.1至10質量%為佳，其中以含有2.5至7.5質量%為最佳。藉由設定在如此範圍內，可獲得更優良的耐電解液性。

共聚聚酯樹脂A的合成

【0072】 共聚聚酯樹脂A除了使用如上述之特定二羧

酸成分及二醇成分之外，基本上可依照已知的共聚聚酯樹脂之製造方法進行合成。亦即，適合藉由包含以下步驟的製造方法來製造共聚聚酯樹脂A，該步驟係將在二羧酸成分100莫耳%中包含50莫耳%以上具萘骨架之二羧酸成分的二羧酸成分與二醇成分進行縮聚反應。

【0073】 二羧酸成分(二羧酸化合物)除了前述例舉的二羧酸之外，可使用其金屬鹽、其酸酐、其酯化合物等衍生物中的至少1種。這些化合物本身可採用與在合成已知之共聚聚酯樹脂時所使用的化合物相同的化合物。

【0074】 二醇成分(二醇化合物)除了前述例舉的二醇(glycol)之外，可使用其金屬鹽、其酸酐、其酯化合物等衍生物中的至少1種。這些化合物本身亦可採用與在合成已知之共聚聚酯樹脂時所使用的化合物相同的化合物。

【0075】 羧酸成分與二醇成分的調配比例，可適當設定在能充分進行縮聚反應的範圍內，通常只要將莫耳比設定成羧酸成分：二醇成分=1：0.5至1.5的範圍內即可，但不限於此。

【0076】 此外，亦可因應需要在原料中添加聚合觸媒。聚合觸媒沒有限制，可使用已知的觸媒，適合使用例如鈦酸四甲酯、鈦酸四異丙酯、鈦酸四丁酯等鈦系觸媒。聚合觸媒的添加量沒有特別限制，通常可適當調整為相對於羧酸成分1莫耳在 5×10^{-5} 至 5×10^{-4} 莫耳的範圍內。

【0077】 反應體系只要為液相反應即可，由於二醇成分通常為液狀，因此可以在無溶劑下進行反應。因應需要

可使用有機溶劑。此外，反應氣體環境的壓力可為常壓、減壓(包含真空)或加壓下。環境氣體通常只要為氮氣、氬氣等惰性氣體環境下即可。

【0078】 反應係以2階段進行為佳，其包含第1階段的酯交換反應步驟；及第2階段的聚合反應步驟。

【0079】 酯交換反應步驟中的反應溫度只要能使各成分熔融便無特別限制，通常可設定在200至260°C左右。反應時間取決於反應溫度等，通常在1至5小時左右的範圍內即可。

【0080】 在聚合反應步驟中的反應溫度只要可進行初始縮合物(酯化合物)的聚合便無特別限制，通常可設定在200至260°C左右。反應時間取決於反應溫度等，通常在1至5小時左右的範圍內即可。尤其在聚合反應步驟中，以在減壓下或真空下進行為佳，更具體而言以 1×10^{-5} 至 1×10 Pa左右為佳。因此，可設定成例如 1×10^{-4} 至 1×5 Pa左右，或者亦可設定成 1×10^{-5} 至 1×10^{-1} Pa左右。

【0081】 由於所獲得的反應產物在常溫常壓下通常為液狀，因此可直接用作保護層形成塗覆劑的原料。因應需求亦可對液狀的前述反應產物進行固液分離、精製等處理後再進行分離。用如此方式可獲得共聚聚酯樹脂A。

【0082】 此外，在本發明中，為了因應需要而使共聚聚酯樹脂A具有交聯結構，可令共聚聚酯樹脂A進一步與交聯劑反應。在包含交聯劑的情況下，藉由與共聚聚酯樹脂之末端基的羧基或羥基任一方或雙方進行反應會使得保

護層之交聯密度變高，因此可進一步提高保護層的耐電解液性能。然後，在採用線內塗佈法的情況下，像這樣藉由交聯劑提高保護層之耐電解液性能，其效果較顯著的為封端異氰酸酯及噁唑啉中的至少1種，尤以噁唑啉為佳。

【0083】交聯劑的添加量只要如前述在保護層中含有特定的比例即可，例如相對於共聚聚酯樹脂A100質量份可在1至15質量份的範圍內進行適當調整。在添加交聯劑時，只要將交聯劑添加、混合至共聚聚酯樹脂A並維持一定時間即可。在此情況下的維持溫度並無特別限制，通常只要為5至30°C即可。維持時間通常只要為0至120小時即可。

(b)保護層的組成及物性

【0084】如上述，保護層含有共聚聚酯樹脂A，保護層中之共聚聚酯樹脂A的含量以70至100質量%為佳，尤以80至95質量%為較佳。

【0085】因此，在保護層中亦可在不妨礙本發明效果的範圍內含有共聚聚酯樹脂A以外的成分。可舉出例如潤滑劑、熱穩定劑、抗氧化劑、強化材料(填料)、顏料、抗劣化劑、耐候劑、阻燃劑、可塑劑、脫模劑、交聯劑等各種添加劑。此等可使用與適用於前述聚醯胺系薄膜基材的添加劑相同的添加劑。

【0086】尤其，潤滑劑可舉出亞乙基雙硬脂酸醯胺等有機潤滑劑、丙烯酸粒子等有機粒子、二氧化矽等無機粒子。由於此等亦可發揮抗結塊劑的功能，因此以添加上述

潤滑劑中的1種或2種以上為佳。

【0087】此外，熱穩定劑、抗氧化劑及抗劣化劑可舉出例如受阻酚類、磷化合物、受阻胺類、硫化合物、銅化合物、鹼金屬鹵化物、或此等的混合物。

【0088】強化材料可舉出例如黏土、滑石、碳酸鈣、碳酸鋅、矽灰石、二氧化矽、礬土、氧化鎂、矽酸鈣、鋁酸鈉、鋁矽酸鈉、矽酸鎂、玻璃中空球、碳黑、氧化鋅、沸石、水滑石、金屬纖維、金屬晶鬚、陶瓷晶鬚、鈦酸鉀晶鬚、氮化硼、石墨、玻璃纖維、碳纖維等。此等可添加1種或2種以上。

【0089】從進一步提高耐電解液性的觀點來看，亦可使其含有無機層狀化合物。無機層狀化合物係單位結晶層重疊而形成層狀結構的無機化合物，具體而言可列舉磷酸鋁(磷酸鹽類衍生物化合物)、硫屬化物、鋰鋁複合氫氧化物、石墨、黏土礦物等，尤以會在溶劑中溶脹或裂解的物質為佳。

【0090】保護層的厚度從縮短乾燥時間來提高生產性、抗結塊性等觀點來看，有必要為 $1.5\mu\text{m}$ 以下，尤以 $1\mu\text{m}$ 以下為佳。厚度超過 $1.5\mu\text{m}$ 的保護層，在耐電解液保護層形成步驟或乾燥步驟中會產生不均勻，或者因加熱時間變長導致生產性降低，或者由於塗覆液的成本增加而有不但在經濟上缺乏優點，且抗結塊性差的情況。

【0091】另一方面，關於保護層厚度的下限值，為了充分提高對於電解液等酸性液體的耐性，保護層的厚度以

0.05 μm 以上為佳，尤以0.1 μm 以上為佳，又以0.2 μm 以上為佳，其中以0.4 μm 以上為最佳。

【0092】保護層面(露出面)的表面粗度Ra並無特別限制，從提高耐電解液性的觀點來看以45nm以下為佳，尤以40nm以下為較佳，其中以35nm以下為最佳。若保護層面的表面粗度超過45nm，則有電解液會變得容易滯留在保護層面而使耐電解液性受損的情形。表面粗度Ra的下限值，可為例如20nm或15nm，但不限於此。另外，表面粗度如後述，可藉由例如使用預定的保護層形成用塗覆液以線內塗佈法形成保護層，來控制在45nm以下。

A-3.其他的層

【0093】如前述，本發明薄膜除了聚醯胺系薄膜基材及保護層之外，亦可因應需求積層各種層。各層本身可使用與被已知包裝材料等所採用的層相同的層。本發明薄膜如圖2所示，例如由保護層/聚醯胺系薄膜基材/阻隔層/熱熔接層構成的積層體、由保護層/聚醯胺系薄膜基材/保護層/阻隔層/熱熔接層構成的積層體等可作為有效的電池外裝材。在此，說明關於阻隔層及熱熔接層之合適的實施形態。

阻隔層

【0094】阻隔層只要為可發揮阻氣性(氧氣阻隔性)及水蒸氣阻隔性的阻隔層即可，可使用例如金屬箔、蒸鍍膜等已知或市售之具阻隔性的層或薄膜。其中又以用途廣泛的金屬箔為佳。金屬箔以鋁箔為佳，但不限於此。亦可採

用例如被採用在鋰離子二次電池之外裝材的各種阻隔層。

【0095】阻隔層的厚度並無特別限制，通常以20至200 μm 為佳，尤以30至150 μm 為較佳。

【0096】此外，以在阻隔層單側或兩側的面進行適合鋰離子二次電池外裝材用的表面處理為佳。表面處理可舉出例如化學轉化處理、鉻酸鹽處理等。尤其，此等表面處理係以對阻隔層與熱熔接層相接側的面施行為佳。

【0097】熱熔接層只要可進行熱封便無特別限制，可使用例如適用於鋰離子二次電池外裝材等的已知物。具體而言，適合使用聚氯乙烯、聚烯烴膜等。聚烯烴膜可舉出聚乙烯、聚丙烯、主成分為聚丙烯的共聚物、此等的酸改性物等。熱熔接層可使用延伸薄膜或未延伸薄膜中的任一種。

【0098】熱熔接層的形成方法並無特別限制，可採用例如塗佈含熱熔接成分之塗覆液的方法、將預先形成薄膜狀之含熱熔接成分的樹脂組成物薄膜積層的方法等的任一種。

【0099】熱熔接層的厚度只要可得到期望之熱封性便無特別限制，一般而言以20至200 μm 左右為佳，尤以30至100 μm 為較佳。

B.本發明薄膜的特性

【0100】本發明薄膜的厚度(總厚度)係可根據用途、使用方法等適當設定。例如在將本發明薄膜用作電池外裝材的情況下以10至25 μm 左右為佳，尤以15至25 μm 為較

佳。

【0101】此外，本發明薄膜係期望具有高厚度精確度(厚度均勻性)。亦即，相對於平均厚度的標準偏差值通常以0.200以下為佳，尤以0.180以下為較佳，其中以0.160以下為最佳。

【0102】上述厚度精確度的評價方法以如下的方式進行。將本發明薄膜以 $23^{\circ}\text{C}\times 50\%\text{RH}$ 加濕2小時後，如圖3所示，在指定薄膜上的任意點A為中心並決定基準方向(0度方向)後，從中心點A朝基準方向(a)、相對於基準方向往順時針的45度方向(b)、90度方向(c)、135度方向(d)、180度方向(e)、225度方向(f)、270度方向(g)、及315度方向(h)等8方向分別繪製總共8條100mm的直線L1至L8。在每條直線上用長度計量器「HEIDENHAIN-METRO MT1287」(Heidenhain公司製)，從中心點A以10mm間隔測量(測量10點)厚度。圖3係作為一例，用以顯示在測量45度方向的L2時定出測量點(10點)的狀態。然後，算出在全部直線所測得的數據共80點之測量值的平均值，並以其為平均厚度，算出相對於平均厚度的標準偏差值。另外，上述基準方向並無特別限制，例如可將在薄膜製造時之延伸步驟中的MD作為基準方向。

【0103】在本發明中，平均厚度及標準偏差只要以聚醯胺系薄膜之任一位置的點(點A)作為基準即可，尤其就所獲得之被捲收於薄膜輥的聚醯胺系薄膜而言，更期望在下述3點中的任一點均為上述範圍內的平均厚度及標準偏

差為較佳。3點係在以下的位置：a)捲幅之中心附近且相當於捲收量一半的位置；b)捲幅之右端附近且相當於捲收量一半的位置；及c)捲幅之左端附近且為捲收終點附近的位置。

【0104】本發明薄膜具有耐電解液性優良的性能，而作為指標以滿足下述通式(1)之值的薄膜為佳。

$$(HzX) - (Hz0) < 3.0 \quad \dots \text{式(1)}$$

【0105】Hz0：根據日本工業規格「JIS K 7136」測量的霧度值。另外，霧度值的測量可使用市售的測量裝置(例如日本電色公司製霧度計「NDH 4000」)來進行。

【0106】HzX：在測量Hz0後，於下述所示之電解液附著於保護層的狀態下，以溫度23°C及濕度50%RH經過12小時後，使用與Hz0相同方式測量的霧度值。

【0107】電解液使用已在碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸甲乙酯=1：1：1(體積比)構成的混合液中摻混LiPF₆而成的液體且將之稀釋至1莫耳/L濃度者。將此電解液10ml滴至保護層側，在電解液附著的狀態下，在溫度23°C及濕度50%RH下放置12小時。之後，用紗布擦去保護層上的電解液並測量Hz0。

【0108】像這樣，令電解液滴下前的霧度值為Hz0，電解液滴下後放置12小時後測量的霧度值為HzX。

【0109】如上述，上述通式(1)的值通常小於3，尤以2以下為佳，又以1.8以下為較佳，其中以1以下為最佳。若上述通式(1)的值大，則意味著產生了由耐電解液引起的

腐蝕，結果導致產白化生，表示耐電解液性差。此值的下限值並無特別限制，例如亦可為0.1。

【0110】此外，本發明薄膜在電解液滴下前的霧度值(Hz0)並無特別限制，但在使用於特別要求透明性之用途的情況下，通常以10以下為佳，其中以5以下為佳。另外，霧度值(Hz0)的下限值並無特別限制，例如可為0.1左右。

【0111】再者，作為耐電解液性優良的指標，本發明薄膜以復滿足下述通式(2)為佳。

$$(HzY) - (Hz0) < 3.0 \quad \dots \text{式(2)}$$

【0112】Hz0：根據日本工業規格「JIS K 7136」測量的霧度值。另外，霧度值的測量可使用市售的測量裝置(例如日本電色公司製霧度計「NDH 4000」)來進行。

【0113】HzY：在測量Hz0後，於下述所示之電解液附著於保護層的狀態下，在溫度23℃及濕度50%RH下經過24小時後，使用與Hz0相同方式測量的霧度值。

【0114】電解液使用已在碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸甲乙酯=1：1：1(體積比)構成的混合液中摻混LiPF₆而成的液體且將之稀釋至1莫耳/L濃度者。將此電解液10ml滴至保護層側使電解液附著，在溫度23℃及濕度50%RH下放置24小時。之後，用紗布擦去保護層上的電解液並測量Hz0。

【0115】像這樣，令電解液滴下前的霧度值為Hz0，電解液滴下後放置24小時後測量的霧度值為HzY。

【0116】如上述，上述通式(2)的值通常小於3，尤以

2.6以下為佳，又以2以下為較佳，更以1.8以下為較佳，其中以1以下為最佳。此值的下限值並無特別限制，例如亦可為0.1。

【0117】像這樣，滿足上述通式(1)或滿足上述通式(1)至(2)的本發明薄膜係可更確實地發揮優良耐電解液性的薄膜。亦即，在電解液附著後放置12小時後，霧度幾乎沒有變化，而且在放置24小時後霧度也幾乎沒有變化。這表示即使在電解液附著的狀態下放置長時間，不僅可期待附著前後的霧度變化獲得抑制，更可期待外觀變化或強度降低亦會獲得有效抑制。

2. 聚醯胺系積層薄膜的製造

【0118】本發明薄膜可藉由包含下述步驟之聚醯胺系積層薄膜之製造方法來適當製造：

(1)將包含共聚聚酯樹脂之保護層形成用塗覆液塗佈至未延伸聚醯胺系薄膜或單軸延伸聚醯胺系薄膜的步驟，該共聚聚酯樹脂包含二羧酸成分及二醇成分作為構成成分，且在衍生自二羧酸之結構單元100莫耳%中具有萘骨架之二羧酸成分為50莫耳%以上(塗佈步驟)；及

(2)將具有藉前述塗佈而得之塗膜的聚醯胺系薄膜予以延伸，藉此而得到已朝MD方向及TD方向延伸之雙軸延伸薄膜之單面或雙面上形成有保護層之聚醯胺系積層薄膜的步驟(延伸步驟)。

【0119】在本發明薄膜之製造中，形成保護層的方法並無限制，可採用例如線內塗佈法、後塗佈法等任一種方

法。

【0120】尤其，本發明以採用線內塗佈法為佳。亦即，以採用下述方法為佳：將已形成有藉保護層形成用塗覆液而得之塗膜之未延伸薄膜或單軸延伸薄膜連同前述塗膜一併進行延伸。因此，適合採用包含上述塗佈方法及延伸方法的製造方法。在本發明中，藉由採用線內塗佈法，較後塗佈法更可使保護層平滑，可形成保護層膜厚變薄且厚度均勻的保護層。此外，如上述，包含共聚聚酯樹脂之保護層的耐電解液性亦有提高。

【0121】在本發明之製造方法中，只要具有如上述的塗佈步驟及延伸步驟，其順序並無特別限制。可採用例如1)在未延伸聚醯胺系薄膜上塗佈保護層形成用塗覆液後，同時或逐次進行雙軸延伸的方法；2)在逐次進行雙軸延伸的方法中，在經單軸延伸的聚醯胺系薄膜上塗佈保護層形成用塗覆液後，朝與前述單軸方向正交的方向(MD方向或TD方向)延伸的方法等中的任一種。在以下具體說明關於各步驟。

塗佈步驟

【0122】在塗佈步驟中，將包含共聚聚酯樹脂(共聚聚酯樹脂A)之保護層形成用塗覆液(本發明塗覆液)塗佈至未延伸聚醯胺系薄膜或單軸延伸聚醯胺系薄膜，該共聚聚酯樹脂A包含二羧酸成分及二醇成分作為構成成分，且在衍生自二羧酸之結構單元100莫耳%中具有萘骨架之二羧酸成分為50莫耳%以上。

【0123】在此情況下，前述未延伸聚醯胺系薄膜或單軸延伸聚醯胺系薄膜係可用作本發明薄膜的聚醯胺系薄膜基材，其本身除了可使用已知的薄膜之外，亦可使用根據已知方法製作的薄膜。

【0124】例如，未延伸聚醯胺系薄膜可藉由將包含聚醯胺系樹脂之熔融混練物成形為薄膜狀來獲得。熔融混練物的調配本身只要根據已知的方法進行即可。例如，可藉由將包含聚醯胺系樹脂的樹脂組成物熔融而得的熔融混練物成形為薄膜狀來製造。此係可藉由使用已知或市售的裝置來進行。例如，可使用具有T字模的熔融擠製機。亦即，首先將起始材料(例如圓粒狀原料)供應至料斗，在熔融擠製機可塑化熔融，自安裝在擠製機前端的T字模將熔融混練物擠製成片狀，並以流延輥(cast roll)冷卻固化。此時，可藉由空氣將熔融混練物按壓至流延輥而獲得未延伸薄膜。

【0125】在上述的樹脂組成物中，除了聚醯胺系樹脂之外，還可因應需要調配各種添加劑。添加劑可舉出添加至聚醯胺系薄膜基材的添加劑。

【0126】此外，單軸延伸聚醯胺系薄膜可使用例如將前述未延伸聚醯胺系薄膜進行單軸延伸而得的薄膜。

【0127】本發明塗覆液包含共聚聚酯樹脂，該共聚聚酯樹脂包含二羧酸成分及二醇成分作為構成成分，且在衍生自二羧酸之結構單元100莫耳%中具有萘骨架之二羧酸成分為50莫耳%以上。如此的共聚聚酯樹脂可使用前述中

提及的樹脂。

【0128】本發明塗覆液之調配方法，可藉由使共聚聚酯樹脂A溶解或分散在溶劑中來實施。亦即，可用溶液或分散液的形態來調配本發明塗覆液。

【0129】溶劑並無特別限制，除了水之外可列舉甲醇、乙醇、異丙醇等醇類；丁基賽珞蘇等賽珞蘇類；甲苯、甲基乙基酮(MEK)、環己酮、Solvesso™、異佛爾酮、二甲苯、甲基異丁基酮(MIBK)、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯等有機溶劑。此等可使用1種或2種以上。在本發明中，以使用a)水或b)水及水溶性有機溶劑的混合溶劑為佳。亦即，從作業性、環境面等觀點來看，保護層形成用塗覆液係以主成分為水之水系塗佈劑且為水溶性或水分散液為佳，從塗覆性的觀點來看以水分散液為較佳。在此情況下，交聯劑一樣以水系之物為佳。另外，為了縮短乾燥步驟、改善塗覆液穩定性等目的，亦可少量含有醇等有機溶劑。

【0130】本發明塗覆液中之共聚聚酯樹脂A的濃度可因應所使用之共聚聚酯樹脂的種類等適當設定，通常為3至40質量%，尤期望為5至20質量%。

【0131】本發明塗覆液中，除了共聚聚酯樹脂A以外，還可在不損及本發明效果的範圍內含有其他成分。例如可摻混前述已例示之各種添加劑。

【0132】本發明所使用之包含共聚聚酯樹脂之保護層形成用塗覆液，其固形分濃度係以根據塗覆裝置或乾燥/

熱處理裝置的規格適當調整為佳。然而，太過稀薄的塗覆液難以形成厚度足以展現對電解液等酸性液體之耐性的保護層，此外，在之後的乾燥步驟中容易產生需要長時間的問題。另一方面，濃度太高的塗覆液不易變均勻，塗覆性上容易發生問題。從如此觀點來看，保護層成形用塗覆液的固形分濃度以5至70質量%左右為佳，但不限於此。

【0133】本發明所使用之包含共聚聚酯樹脂之保護層形成用塗覆液，其調配只要使用具備攪拌機的熔爐等並以已知方法進行即可。

【0134】使用本發明塗覆液塗佈的方法並無特別限制，可適當採用已知的方法。例如，凹版輥塗佈法、逆輥塗佈法、環棒塗佈法、氣刀塗佈法、淋幕塗佈法、刮刀塗佈法、模具塗佈法、浸塗法、棒塗法等，此外亦可採用將此等方法組合使用的方法。

【0135】在塗佈本發明塗覆液後，可因應需要藉由乾燥除去溶劑，但亦可以乾燥前液膜或半乾燥膜的狀態供應至延伸步驟。

【0136】塗佈後的乾燥步驟並無特別限制，可使用例如烘箱等乾燥氣體環境下的乾燥處理、以與熱輥接觸的方式進行乾燥處理、在延伸機內的乾燥處理等已知方法進行乾燥。乾燥溫度並無特別限制，通常可設定在30至160℃左右的範圍內。乾燥時間可根據乾燥溫度適當設定，一般設定成0.5至10分鐘的範圍內即可。

延伸步驟

【0137】將經過上述塗佈步驟而具有藉前述塗佈而得之塗膜的聚醯胺系薄膜予以延伸，而得到在已朝MD方向及TD方向延伸之雙軸延伸薄膜之單面或雙面上形成有保護層之聚醯胺系積層薄膜。

【0138】在進行延伸步驟之前，以將未延伸薄膜或單軸延伸薄膜進行預熱為佳。預熱溫度並無限制，通常為180至250°C，尤以200至245°C為佳，其中以210至240°C為最佳。透過預熱可更確實地獲得具有良好物理特性的雙軸延伸薄膜。預熱時間雖然取決於預熱溫度等，但通常以0.5至5秒左右為佳。

【0139】進行預熱的方法並無特別限制。例如，適合採用藉由將吹至通過延伸機預熱區之薄膜的熱風溫度設定在上述溫度範圍來實施的方法。

【0140】此外，將延伸溫度設成上述溫度的方法並無限制，以藉由將吹至通過延伸機延伸區之薄膜的熱風溫度設定在上述溫度範圍來進行的方式為佳。在此情況下，聚醯胺系薄膜通過延伸區的時間，通常以0.5至5秒左右為佳。

【0141】作為延伸方法，由於最後要獲得經雙軸延伸之本發明薄膜，因此可採用同時雙軸延伸法或逐次雙軸延伸法。此外，根據延伸裝置進行的分類有例如管狀法、拉幅法等，任一種皆可使用。在本發明中，尤其就品質穩定性及尺寸穩定性方面來說，以藉由拉幅法進行的延伸法為佳。因此，適合採用拉幅式同時雙軸延伸法或拉幅式逐次雙軸延伸法。

【0142】另外，在採用逐次雙軸延伸法作為延伸方法的情況下，可預先在已朝MD方向或TD方向單軸延伸的薄膜上塗佈保護層形成用塗覆液後，朝與其單軸方向正交的方向(TD方向或MD方向)延伸，藉此獲得預定的在雙軸延伸薄膜上形成有保護層的本發明薄膜。

【0143】延伸倍率並無特別限制，通常只要分別朝MD方向與TD方向延伸2.0至4.5倍左右即可。在此情況下，MD方向與TD方向的延伸倍率可互為相同亦可為不同。以這種方式可獲得拉伸強度、拉伸伸長率等物理特性良好的延伸薄膜。

【0144】延伸溫度並無限制，例如可因應延伸方法、本發明薄膜之用途、使用形態等在220°C以下的範圍內適當設定。

【0145】例如，在逐次雙軸延伸法中，首先將未延伸薄膜以延伸溫度40至80°C(宜為50至65°C)的條件朝單軸方向延伸後，塗佈保護層成形用塗覆液。經塗佈保護層成形用塗覆液之單軸延伸薄膜，可與上述同時雙軸延伸法相同在50至220°C下進行乾燥。之後，以延伸溫度200°C以下(宜為90至190°C)的條件，將已塗佈有保護層成形用塗覆液之單軸延伸薄膜朝正交方向延伸，而獲得經雙軸延伸之薄膜。在進行逐次雙軸延伸時，以併用輥延伸法與拉幅法來進行為佳。亦即，在利用輥(通常為一邊使薄膜通過2個以上的輥一邊進行延伸的裝置)朝單軸方向(TD方向或MD方向)延伸後，利用拉幅朝相對於前述單軸方向略直角方向

(TD方向或MD方向)延伸而得以實施雙軸延伸。

【0146】又例如，在同時雙軸延伸法中，宜在藉由乾燥步驟以50至220°C進行乾燥後，在延伸溫度215°C以下(宜為190至210°C)的條件下，將塗佈有保護層成形用塗覆液之未延伸薄膜進行同時雙軸延伸。在將未延伸薄膜進行同時雙軸延伸時，以使用拉幅法、LISIM雙軸延伸法等進行為佳。

【0147】在延伸步驟中經延伸的薄膜，以進一步進行熱處理為佳。熱處理溫度並無特別限制，通常以190至220°C為佳，尤以195至215°C為較佳。若熱處理溫度未達190°C，會有共聚聚酯樹脂的塗膜形成不足，而形成對電解液耐性不足之保護層的情形。此外在添加硬化劑的情況下會有交聯反應不能充分進行，無法得到添加交聯劑之效果的情形。另一方面，若熱處理溫度超過220°C，會使聚醯胺薄膜的強度降低。另外，在交聯反應於上述熱處理中沒有充分進行的情況下，亦可在延伸結束後實施老化處理。熱處理的時間可因應熱處理溫度等適當設定，通常以1至15秒左右為佳。

【0148】熱處理方法並無特別限制，可採用例如吹熱風的方法、照射紅外線的方法、照射微波的方法等。從可均勻且精確地加熱的觀點來看，在此等中以吹熱風的方法為佳。例如，可藉由將已設定在上述溫度範圍的熱風吹至通過延伸機之熱固定區的薄膜來進行熱固定處理的方法。

其他步驟

【0149】積層各層的方法並無特別限制，可採用例如 a)形成藉塗覆液而得之塗膜的方法、b)積層預成形之薄膜的方法、c)藉由PVD法、CVD法等形成蒸鍍膜的方法等的任一種。此外，在前述b)的情況下，亦可採用透過接著劑進行積層的方法、藉由同時擠製成形來積層的方法等中的任一種。尤其在將本發明薄膜用作鋰離子二次電池等電池外裝材的情況下，亦可採用已知之外裝材的製造方法。在此情況下，亦可使用已知的接著劑進行積層。

【0150】例如，在與阻隔層積層的情況下，可採用將包含保護層/聚醯胺系薄膜基材的積層體或包含保護層/聚醯胺系薄膜基材/保護層的積層體，與阻隔層形成用金屬箔等透過2液型聚胺酯系接著劑等進行乾積層、熱積層等的方法。

【0151】此外，將阻隔層與熱熔接層接合的方法可使用已知的方法(乾積層、熱積層、擠出積層、夾層積層法(sandwich lamination method)等)。

【0152】在可形成上述接著劑層之聚醯胺薄膜、阻隔層、熱熔接層的表面，只要不損及本發明的效果，可因應需要設置錨固塗佈層、底漆層等其他的層。

3. 聚醯胺系積層薄膜的使用

【0153】本發明薄膜可用在各種用途，尤其適合用作包裝材料。亦即，可利用為用以包裝內容物的包裝材料。內容物並無限制，可包裝例如電子零件、化學產品、化妝品、醫療用品(醫療機器)、飲料食品等內容物。

【0154】尤其，本發明薄膜適合用作鋰離子二次電池的外裝材，在將本發明薄膜用作外裝材的情況下，可藉由其保護層保護本發明薄膜(尤其是聚醯胺系基材層)不受電解液影響。結果，可有效地抑制或防止因外裝材腐蝕等引起的問題。

【0155】一般而言，用於鋰離子二次電池的電解液係將離子性物質(尤其是鋰鹽)溶解於碳酸酯等極性溶劑中調製而成的導電性液體。鋰鹽可舉出藉由與水反應產生氫氟酸(氟化氫)的鋰鹽。更具體而言，列舉有六氟磷酸鋰(LiPF_6)、及四氟硼酸鋰(LiBF_4)等含氟鋰鹽。因此，在電解液附著於空氣中的情況下，空氣中的水分與電解液中的含氟鋰鹽反應產生氫氟酸。因該氫氟酸，而有使用於鋰離子二次電池外裝材之聚醯胺薄膜溶解的疑慮。對此，本發明薄膜由於聚醯胺系薄膜基材被上述特定保護層包覆，因此即使電解液接觸到外裝材(尤其是保護層)，仍可藉著高耐電解液性來有效地保護外裝材，其結果可提供信賴性高的鋰離子二次電池。因此，本發明薄膜適合用作例如鋰離子二次電池外裝材，亦可適用於壓花(emboss)型或深衝(deep drawing)成型的鋰離子二次電池。然後在製造鋰離子二次電池時，即使電解液附著在外裝側，亦可良好地保持作為鋰離子二次電池外裝材的性能。

【0156】在用作包裝材料的情況下，其形態亦無特別限制，例如可用作包裝用袋或包裝用容器。作為包裝用袋，例如可用作枕頭袋、角撐袋、支架袋等各種袋體。袋體的

成形方法只要根據已知方法進行即可。

【0157】再者，本發明亦包含內容物藉如上述包裝材料或包裝用袋包裝而成的產品(包裝產品)。在此情況下的包裝狀態，可舉出例如藉由包裝材料或包裝用袋使內容物被密封而與外部隔離的狀態等。

4.電池

【0158】本發明包括電池，該電池包含：發電要素，包含負極、正極、隔板、及電解質；及外裝材，包裝其發電要素；其特徵為：前述外裝材為本發明薄膜，且其配置成該保護層作為該電池的最外層。

【0159】根據電池的包裝形態可分為罐型及積層型(袋型)，本發明薄膜適合使用於積層型(袋型)的電池。因此，除了例如在將本發明薄膜預先形成凹狀(容器狀)後裝填發電要素並密封的方法之外，亦可採用在將發電要素載置於本發明薄膜後，使本發明薄膜以將其包裹住的方式成形來密封發電要素的方法等。

【0160】發電要素並無特別限制，亦可使用已知或市售的發電要素。此外，亦可為一次電池、二次電池中的任一種。例如，可舉出鋰離子電池、鎳氫電池、鎳鎘電池等。

【0161】圖4中顯示電池的示意圖。電池40具有發電要素41被由本發明薄膜10構成之外裝材所被覆的構成。更具體而言，發電要素21係被本發明薄膜10以本發明薄膜10之保護層10a面位於外側的方式被覆。

【0162】圖4中的發電要素41包含：由正極活性物質

與集電體構成的正極、隔板、由負極活性物質與集電體構成的負極、電解液等(均未圖示)。此外，正極、負極分別具有於端部延伸出的引線(突片)43。

【0163】舉鋰離子電池為例，可採用如以下的構成。正極活性物質的例，除了錳酸鋰等鋰鹽之外，可舉出金屬鋰等，正極集電體的例可舉出鋁箔。隔板可舉出聚乙烯、聚丙烯等微多孔膜。負極活性物質的例可舉出石墨，可使用錳酸鋰等鋰鹽、金屬鋰等，正極集電體的例可舉出鋁箔。電解液可舉出將四氟硼酸鋰(LiBF_4)、六氟磷酸鋰鹽(LiPF_6)等鋰鹽溶解在碳酸乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸丙烯酯等的溶液。

【0164】圖5中顯示將本發明薄膜體用作外裝材之電池的實施形態之一例的剖面圖。在電池50採用將用作外裝材之本發明薄膜10以使保護層面10a位於外側的方式對折，並於其中裝填發電要素41的構成。位於本發明薄膜10之保護層相反側的表面為熱熔接層面10b，在使其端部彼此相對的狀態下藉由熱封形成接著部S1。在該接著部S1，引線43被夾持在熱熔接層之間。在圖4中為了簡化只顯示出1條引線43，但實際上設置有正極用引線及負極用引線。

【0165】在組裝圖5所示的電池時，在具備引線43之發電要素41中，使用本發明薄膜10以使引線露出至外部的的方式被覆發電要素41。在被覆時，藉由使本發明薄膜10之熱熔接層面10b彼此接合的方式進行發電要素21的被覆。在此情況下，一部分不進行接合，以確保作為電解液的注

入口。接著，在從注入口填充電解液後，藉由熱封封閉注入口。如此進行利用作為外裝材之本發明薄膜10來進行發電要素21的密封。

【0166】此外，圖6中顯示其他實施形態之電池剖面的示意圖。在電池60中，具有用於連接到外部之引線43的發電要素(發電元件)41，其周圍被2片本發明薄膜10、10包覆。本發明薄膜10、10的兩端係利用藉熱封等而得之接著部S1、S2密封。引線43以從電池60內之電極露出至外部的的方式延伸而出，可將來自發電要素41的電流取出至外部。在圖6中為了簡化只顯示出1條引線43，但實際上設置有正極用引線及負極用引線。

【0167】在組裝圖6所示的電池60時，對於具備引線43之發電要素41，以使引線露出至外部的方式使用本發明薄膜10、10被覆發電要素41。在被覆時，藉由使2片本發明薄膜10、10之熱熔接層面10b、10b彼此透過熱封進行接合的方式進行發電要素21的被覆。在此情況下，一部分不進行接合，以確保作為電解液的注入口。接著，在從注入口填充電解液後，藉由熱封封閉注入口。如此進行利用2片本發明薄膜10、10來進行發電要素41的密封。

[實施例]

【0168】以下顯示實施例及比較例，並更具體地說明本發明的特徵。然而，本發明的範圍並不受實施例限制。另外，以下記載的「份」表示「質量份」。

實施例1

(1) 共聚聚酯樹脂A的合成

【0169】將二羧酸成分(2,6-萘二羧酸709.4份、對苯二甲酸26.6份、5-磺基間苯二甲酸鈉56.2份)、二醇成分(乙二醇176.7份、二乙二醇126.2份、1,6-己二醇336.8份)、還有作為聚合觸媒的鈦酸四丁酯0.26份加入反應器，並將體系內取代成氫氣。然後，在將此等原料以1000rpm攪拌的同時，將反應器升溫至200°C。

【0170】接著，費時4小時逐漸將溫度升至260°C並使其進行酯交換反應。之後，在250°C下逐漸減壓，並於0.35mmHg下進行縮聚反應1.5小時。以這樣的方式調製預定的共聚聚酯樹脂。

(2) 保護層形成用塗覆液的調製

【0171】粉碎所獲得的共聚聚酯樹脂，將共聚聚酯樹脂30份、水70份添加至溶解槽，在80至95°C下攪拌同時費時2小時使其溶解，藉此獲得濃度30質量%的水溶液作為保護層形成用塗覆液。

(3) 延伸薄膜的製造(同時雙軸延伸)

【0172】使用具備T字模的擠製機，並於260°C條件下由T字模口將聚醯胺樹脂(尼龍6，Unitika公司製「A1030BRF」，相對黏度3.1)擠出成片狀。接著，使其密著於表面溫度已調節成18°C的流延輥上進行快速冷卻，並以使延伸後所得聚醯胺薄膜厚度為15μm來調整聚醯胺樹脂的供給量。

【0173】接著，使此未延伸薄膜通過水溫50°C的吸水

處理裝置，使用前述保護層形成用塗覆液，在未延伸薄膜的單面使用噴泉法以乾燥後的厚度會成為 $0.70\mu\text{m}$ 的方式進行塗佈，並在 150°C 下乾燥後，導入至同時雙軸延伸機。在同時雙軸延伸機中，以預熱溫度 200°C 及延伸溫度 190°C 的條件，將前述經塗佈的未延伸薄膜進行朝MD方向3.0倍、TD方向3.3倍的同時雙軸延伸。接著，以熱處理溫度 210°C 及熱處理時間3秒的條件施行熱處理，於聚醯胺薄膜的單面形成保護層。再者，對不具保護層的其他面施行電暈處理，並獲得薄膜厚度為 $15\mu\text{m}$ 、保護層厚度為 $0.70\mu\text{m}$ 的延伸薄膜。

(4)聚醯胺系積層薄膜的製作

【0174】在未積層所得延伸薄膜之保護層的面，以塗佈量為 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的方式塗佈二液型聚胺酯接著劑(Toyo Morton公司製，TM-K55/CAT-10L)，並在 80°C 下乾燥10秒。在其接著劑塗佈面貼合鋁箔(厚度 $50\mu\text{m}$)。接著，在其鋁箔面上使用上述接著劑以相同條件進行塗佈、乾燥，將未延伸聚丙烯薄膜(Mitsui Chemicals Tohcello公司製，GHC，厚度 $50\mu\text{m}$)作為熱熔接層進行貼合，並在 40°C 的氣體環境下進行72小時老化處理。如此進行獲得依「保護層/聚醯胺薄膜/鋁箔/熱熔接層」的順序積層的聚醯胺系積層薄膜。

實施例2至19及比較例1至6

【0175】除了表1及下述所示的條件之外，以與實施例1相同的方式製作聚醯胺系積層薄膜。另外，表1中的*1

係表示使用後塗佈法的例。

[表1]

【表1】

比較例	共聚羧樹脂										玻璃轉移溫度 (Tg)	交聯劑	交聯劑添加量 (質量%)	延伸方法	保護層形成時的熱處理溫度
	二羧酸成分					二醇成分									
	2,6-萘二羧酸	對苯二甲酸	己二酸	5-磺酸基間苯二甲酸鈉	乙二醇	二乙二醇	1,6-己二醇	乙二醇	二乙二醇	1,6-己二醇					
1	90	5	-	5	30	50	20	90	-	90	噁唑啉	-	同時雙軸	210	
2	90	5	-	5	30	50	20	90	噁唑啉	5	同時雙軸	215			
3	80	10	-	10	50	50	-	110	噁唑啉	5	同時雙軸	202			
4	80	0	10	10	50	50	-	90	噁唑啉	5	同時雙軸	202			
5	80	10	-	10	50	50	-	110	噁唑啉	5	逐次雙軸	215			
6	80	10	-	10	50	50	-	110	噁唑啉	5	逐次雙軸	202			
7	70	20	-	10	50	50	-	100	噁唑啉	5	逐次雙軸	202			
8	50	30	-	10	50	50	-	90	噁唑啉	5	逐次雙軸	202			
9	50	40	-	10	80	20	-	80	噁唑啉	5	同時雙軸	210			
10	80	10	-	10	50	50	-	90	噁唑啉	5	逐次雙軸	202			
11	80	10	-	10	50	50	-	110	噁唑啉	5	逐次雙軸	202			
12	80	10	-	10	50	50	-	90	噁唑啉	5	逐次雙軸	202			
13	90	5	-	5	30	50	20	90	噁唑啉	5	逐次雙軸	215			
14	80	10	-	10	25	50	25	70	噁唑啉	5	逐次雙軸	202			
15	80	10	-	10	20	50	30	55	噁唑啉	5	逐次雙軸	202			
16	90	5	-	5	30	50	20	90	三聚氰胺	5	同時雙軸	215			
17	90	5	-	5	30	50	20	90	封端異氰酸酯	5	同時雙軸	215			
18	90	5	-	5	30	50	20	90	碳二亞胺	5	同時雙軸	215			
19	80	10	-	10	50	50	-	110	噁唑啉	5	逐次雙軸	120 ^{*)}			
1	90	5	-	5	30	50	20	90	噁唑啉	5	同時雙軸	120 ^{*)}			
2	40	50	-	10	50	50	-	55	噁唑啉	5	同時雙軸	202			
3	PVDC 塗層										-	-	-	同時雙軸	120 ^{*)}
4	PVDC 塗層										-	-	-	同時雙軸	215
5	飽和聚脂樹脂塗層										-	-	-	同時雙軸	120 ^{*)}
6	飽和聚脂樹脂塗層										-	-	-	同時雙軸	215

<關於實施例2>

(2)保護層形成用塗覆液的調製

【0176】使用記載於實施例1中的共聚聚酯樹脂與記載於表1的呔唑啉系交聯劑(日本觸媒公司製「WS300」)，以交聯劑含量相對於共聚聚酯樹脂之固形分為5質量%的方式添加，並進一步與純水混合，使共聚聚酯樹脂與交聯劑之混合物的固形分為9質量%而獲得保護層形成用塗覆液。

(3)延伸薄膜的製造(同時雙軸延伸)

【0177】除了將在聚醯胺系薄膜的單面形成保護層時的熱處理溫度變更成表1所示的值以外，以與實施例1相同的方式獲得聚醯胺系積層薄膜。

<關於實施例5>

(1)共聚聚酯樹脂A的合成

【0178】除了將二羧酸成分與二醇成分的調配比變更成表1所示的組成之外，以與實施例1相同的方式進行聚合獲得共聚聚酯樹脂。

(2)保護層形成用塗覆液的調製

【0179】在表1所示的條件下，將交聯劑添加至上述共聚聚酯樹脂，並使用純水獲得9質量%的保護層形成用塗覆液。

(3)延伸薄膜的製造(逐次雙軸延伸)

【0180】使用具備T字模的擠製機，並於260°C條件下由T字模口將尼龍6(Unitika公司製，A1030BRF，相對黏度2.7)擠出成片狀。接著，使其密著於表面溫度已調節成

18°C的流延輥上進行快速冷卻，並以使延伸後所得聚醯胺薄膜厚度成為15 μm 來調整聚醯胺樹脂的供給量。

【0181】接著，藉由使該未延伸薄膜通過加熱至54°C~62°C之延伸用輥，朝MD方向延伸至延伸倍率為2.80倍。接著，使用上述保護層形成用塗覆液，在延伸薄膜的單面使用凹版塗佈機，以乾燥後的厚度會成為0.70 μm 的方式進行塗佈後，在預熱溫度60°C及延伸溫度90°C的條件下朝TD方向延伸至延伸倍率為3.2倍。進一步以熱處理溫度215°C、熱處理時間3秒的條件施行熱處理。進一步對聚醯胺薄膜不具保護層的其他面施行電暈處理，並獲得薄膜厚度為15 μm 、保護層厚度為0.70 μm 的延伸薄膜。使用所獲得的延伸薄膜，以與實施例1相同的方法獲得聚醯胺系積層薄膜。

<關於實施例6>

【0182】除了將熱處理溫度變更成如表1所示之外，以與實施例5相同的方式製作聚醯胺系積層薄膜。

<關於實施例3至4、9、16至18、比較例2>

【0183】除了將保護層形成用塗覆液組成及保護層形成時的熱處理溫度設定成表1所示的條件之外，以與實施例2相同的方式獲得聚醯胺系積層薄膜。

<關於實施例6至8、10至15>

【0184】除了將保護層形成用塗覆液組成及保護層形成時的熱處理溫度設定成表1所示的條件之外，以與實施例5相同的方式獲得聚醯胺系積層薄膜。

<關於實施例19>

(3)延伸薄膜的製造(同時雙軸延伸)

【0185】使用具備T字模的擠製機，並於260°C條件下由T字模口將尼龍6(Unitika公司製，A1030BRF，相對黏度2.7)擠出成片狀。接著，使其密著於表面溫度已調節成18°C的流延輥上進行快速冷卻，並以使延伸後所得聚醯胺薄膜厚度成為15 μm 來調整聚醯胺樹脂的供給量。接著，使此未延伸薄膜通過水溫50°C的吸水處理裝置，並繼續導入至同時雙軸延伸機。以預熱溫度200°C及延伸溫度190°C的條件，進行朝MD方向3.0倍、TD方向3.3倍的同時雙軸延伸。接著，以熱處理溫度210°C及熱處理時間3秒的條件施行熱處理，進一步對單面進行電暈處理，獲得薄膜厚度為15 μm 的聚醯胺薄膜。進一步，將所獲得的聚醯胺薄膜導入至凹版塗佈機，以最終於塗佈厚度成為0.7 μm 的方式，塗佈在實施例2獲得的保護層形成用塗覆液，並使其費時3秒通過5區的乾燥爐[區域1(80°C)→區域2(100°C)→區域3(120°C)→區域4(110°C)→區域5(80°C)]進行乾燥，藉此獲得薄膜厚度為15 μm 、保護層厚度為0.70 μm 的延伸薄膜。然後，以與實施例1相同的方式製作聚醯胺系積層薄膜。

<關於比較例1>

【0186】除了將保護層形成用塗覆液的組成設定成記載於表1的內容，還有令保護層厚度為2.00 μm 之外，以與實施例19相同的方式獲得聚醯胺系積層薄膜。

<關於比較例3>

【0187】除了將保護層形成用塗覆液變更成市售的PVDC塗覆液(旭化成股份有限公司「Saran Latex L549」)之外，以與比較例1相同的方式獲得聚醯胺系積層薄膜。

<關於比較例4>

【0188】除了將保護層形成用塗覆液變更成與比較例3相同的PVDC塗覆液，還有變更保護層形成時的熱處理溫度之外，以與實施例1相同的方式獲得聚醯胺系積層薄膜。

<關於比較例5>

【0189】除了將保護層形成用塗覆液變更成飽和聚酯樹脂乳液(高松油脂股份有限公司A-110F)之外，以與比較例1相同的方式獲得聚醯胺系積層薄膜。

<關於比較例6>

【0190】除了將保護層形成用塗覆液變更成與比較例5相同的飽和聚酯樹脂乳液，還有變更保護層形成時的熱處理溫度之外，以與實施例1相同的方式獲得聚醯胺系積層薄膜。

試驗例1

【0191】對於在各實施例及比較例中獲得的聚醯胺系積層薄膜分別測量下述的特性。將其結果顯示於表2。表2中的「無法測量」係表示由於聚醯胺系積層薄膜表面在電解液附著後因產生皺褶等而變形，因此無法測量。

(1)共聚聚酯樹脂的組成

【0192】使用日本電子公司製「ECZ400R型NMR裝置」測量¹H-NMR，並從所獲得圖表中各共聚成分之質子的峰值積分強度比(integrated intensity)求得。

(2) 共聚聚酯樹脂的玻璃轉移溫度

【0193】使用Perkin Elmer公司製的示差掃描熱析儀(Diamond DSC)以20°C/min的升溫速度進行測量。

(3) 保護層厚度

【0194】將所獲得的聚醯胺系積層薄膜以環氧樹脂包埋後，進行平面加工，然後進行RuO₄染色(1天)，並使用超薄切片機採取厚度90nm(設定值)的切片。設定成切削溫度23°C×濕度50%RH(試料周圍、刀、室)、切削速度0.6mm/min。所獲得的試料使用日本電子股份有限公司製「JEM-1230」TEM，藉由透射測量以加速電壓100kV測量保護層厚度。

(4) 積層薄膜的厚度不均勻性(厚度精確度)

【0195】如圖3所示，將所獲得的聚醯胺系積層薄膜在溫度23°C及濕度50%RH下加濕2小時後，在指定薄膜上的任意點A為中心並決定基準方向(0度方向)後，從中心點A朝基準方向、相對於基準方向往順時針的45度方向、90度方向、135度方向、180度方向、225度方向、270度方向、及315度方向等8方向分別繪製總共8條100mm的直線。在每條直線上用長度計量器「HEIDENHAIN-METRO MT1287」(Heidenhain公司製)，從中心點A以10mm間隔測量(測量10點)厚度，算出在全部直線所測得的數據共80

點之測量值的平均值，並以其為平均厚度，算出相對於平均厚度的標準偏差值。另外，上述基準方向並無特別限制，例如可將在薄膜製造時之延伸步驟中的MD作為基準方向。

(5)表面粗度

【0196】所獲得聚醯胺系積層薄膜之保護層面及聚醯胺系薄膜基材面的表面粗度係根據日本工業規格JIS B0601-2013，使用股份有限公司小坂研究所製的接觸式表面粗度測量器「Suefcorder SE500A」任意測量10點，並將算出的平均值定為Ra。

(6)耐電解液性能

【0197】使用所獲得的聚醯胺系積層薄膜，對於如下述所示之6小時、12小時及24小時的3種放置時間評價耐電解液性能。

【0198】首先，使用日本電色公司製霧度計(NDH4000)，根據日本工業規格「JIS K 7136」測量所獲得之聚醯胺系積層薄膜的霧度值。令其為電解液滴下前的霧度(Hz0)。

【0199】接著，準備3個利用聚醯胺系積層薄膜以保護層成為表面的方式包覆玻璃培養皿(直徑200mm)開口部的樣品。在每個樣品的保護層上滴下10ml電解液(已在由碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸甲乙酯=1/1/1(體積比)構成之混合液中摻混LiPF₆而成的液體且將之稀釋至濃度1莫耳/L者)，使電解液附著至保護層。

【0200】針對3個樣品，作為在電解液附著後於溫度23℃及濕度50%RH下的放置時間為6小時、12小時、24小時的3種樣品。針對3種樣品，在放置各自設定的時間後，用紗布擦去保護層上的電解液，以與上述相同的方式使用日本電色公司製霧度計(NDH4000)並根據日本工業規格「JIS K 7136」進行測量。

【0201】將電解液附著後於溫度23℃及濕度50%RH下放置6小時後測量的霧度值定為HzW，放置12小時後測量的霧度值定為HzX，放置24小時後測量的霧度值定為HzY。

【0202】然後，分別算出在每種情況下與電解液滴下前的Hz0之間的差， $(HzW) - (Hz0)$ 、 $(HzX) - (Hz0)$ 、 $(HzY) - (Hz0)$ 。

【0203】在上述計算結果中，符合實用性的值為未達3.0，尤以未達2.0為佳，更以未達1.0為最佳。

(7)潤濕

【0204】潤濕係根據日本工業規格JIS K6768進行測量。測量值為42dyn以上可評價為良好。

(8)抗結塊性

【0205】在將所得聚醯胺系積層薄膜重疊(在保護層為單面的情況，使保護層與基材層重疊，在保護層為雙面的情況，使保護層與保護層重疊)並乘載 $300\text{g}/\text{cm}^2$ 負重的狀態下，靜置於溫度40℃及濕度50%RH的恆溫槽內24小時。之後，將樣品切成寬15mm×長100mm的長條狀，並

使用拉伸試驗機 Autograph AG-I(島津製作所製)，以 200mm/min 的速度剝離，將最高值定為剝離強度值。關於剝離強度值，將 50g/15mm 以下評價為抗結塊性「○」，超過 50g/15mm 且未達 80g/15mm 評價為抗結塊性「△」，80g/15mm 以上評價為抗結塊性「×」。就實用性而言，必須為抗結塊性「△」以上。

[表2]

【表2】

	保護層		基材層		積層薄膜						特性值						測試	封裝屬性	
	平均厚度 (μm)	表面粗 度 (nm)	表面 粗度 (nm)	平均厚度 a (μm)	厚度精確度 a (標準偏差)	平均厚度 b (μm)	厚度精確度 b (標準偏差)	平均厚度 c (μm)	厚度精確度 c (標準偏差)	電解液 附着前 H ₂ O	耐電解液性			H ₂ 經路變化					
											H ₂ W(6Hr)	H ₂ X(12Hr)	H ₂ Y(24Hr)	[H ₂ W-H ₂ O]	[H ₂ X-H ₂ O]	[H ₂ Y-H ₂ O]			
	1	0.70	30.0	35.0	14.9	0.148	15.0	0.146	14.8	0.150	3.2	3.6	4.5	5.8	0.4	1.3	2.6	48.0	○
	2	0.70	28.0	39.0	15.20	0.147	15.00	0.148	14.80	0.147	4.0	4.3	4.8	5.2	0.3	0.8	1.2	50.0	○
	3	0.70	31.0	38.0	14.90	0.148	14.80	0.147	14.80	0.148	3.6	3.9	4.1	4.2	0.3	0.5	0.6	46.0	○
	4	0.70	27.0	36.0	15.00	0.148	14.70	0.147	14.90	0.150	3.2	4.0	5.0	5.8	0.8	1.8	2.6	46.0	○
	5	0.70	26.0	34.0	15.00	0.148	14.90	0.150	14.90	0.150	3.8	4.0	4.2	4.6	0.2	0.4	0.8	46.0	○
	6	0.70	28.0	35.0	15.00	0.151	15.10	0.150	15.10	0.149	3.8	4.1	4.2	4.4	0.3	0.4	0.6	48.0	○
	7	0.70	29.0	39.0	15.20	0.148	14.80	0.148	15.00	0.150	3.9	4.3	5.0	5.6	0.4	1.1	1.7	48.0	○
	8	0.70	31.0	36.0	14.90	0.148	15.00	0.147	14.80	0.148	4.0	4.8	5.2	6.1	0.8	1.2	2.1	48.0	○
	9	0.70	38.0	36.0	14.80	0.146	15.00	0.148	15.00	0.150	4.0	5.4	5.9	6.4	1.4	1.9	2.4	46.0	○
	10	0.20	27.0	34.0	14.90	0.147	14.90	0.148	14.90	0.148	4.1	5.0	5.9	7.0	0.9	1.8	2.9	46.0	○
	11	0.90	31.0	35.0	14.90	0.150	14.90	0.150	14.90	0.147	3.6	4.0	4.0	4.2	0.4	0.4	0.6	46.0	○
	12	1.00	29.0	34.0	14.80	0.147	15.00	0.150	15.00	0.147	3.6	3.9	3.9	4.1	0.3	0.3	0.5	48.0	○
	13	0.70	29.0	39.0	14.80	0.147	14.70	0.147	14.80	0.150	4.0	4.4	4.7	5.3	0.4	0.7	1.3	44.0	○
	14	0.79	27.0	34.0	14.90	0.147	14.90	0.147	14.90	0.146	3.9	4.9	5.3	5.8	1.0	1.4	1.9	44.0	○
	15	0.79	30.0	35.0	14.90	0.148	14.90	0.148	14.90	0.147	3.9	5.4	5.7	6.5	1.5	1.8	2.6	48.0	○
	16	0.70	30.0	32.0	14.80	0.148	14.80	0.147	14.80	0.148	4.2	4.5	5.0	5.4	0.3	0.8	1.2	50.0	○
	17	0.70	29.0	39.0	14.90	0.148	14.70	0.150	14.70	0.147	3.8	4.2	4.7	5.1	0.4	0.9	1.3	48.0	○
	18	0.70	30.0	35.0	14.90	0.148	15.00	0.147	14.90	0.150	4.4	4.7	5.1	6.0	0.3	0.7	1.6	46.0	○
	19	0.70	59.0	34.0	14.90	0.148	14.90	0.147	14.80	0.147	4.2	5.4	6.4	7.0	1.2	2.2	2.8	46.0	○
	1	2.00	61.0	36.0	14.90	0.146	14.90	0.150	14.90	0.148	5.0	5.3	5.8	6.2	0.3	0.8	1.2	48.0	×
	2	0.70	32.0	36.0	14.80	0.147	14.90	0.148	0.149	14.80	3.4	42.0	無法測量	無法測量	38.6	-	-	46.0	○
	3	2.00	49.0	38.0	14.80	0.148	14.90	0.148	14.80	0.148	6.1	6.7	7.1	8.7	0.6	1.0	2.6	46.0	×
	4	0.70	31.0	35.0	14.90	0.149	14.80	0.148	14.80	0.149	6.0	48.8	無法測量	無法測量	42.8	-	-	46.0	○
	5	2.00	47.0	37.0	14.60	0.147	14.80	0.148	14.90	0.148	6.2	36.4	無法測量	無法測量	30.2	-	-	42.0	×
	6	0.70	30.0	35.0	14.90	0.146	14.70	0.147	14.70	0.148	5.9	無法測量	無法測量	無法測量	-	-	-	42.0	○

【0206】在實施例1至19中獲得的聚醯胺系積層薄膜，由於其保護層含有具有依本發明規定之組成的共聚聚酯樹脂，且厚度為 $1.5\mu\text{m}$ 以下，因此表現出即使電解液附著在保護層上，聚醯胺薄膜的外觀至少12小時以上不會變化的良好耐電解液性，且抗結塊性亦為良好。尤其，下述保護層的耐電解液性為優良：在共聚聚酯樹脂的二羧酸成分中含有80莫耳%以上之具有萘骨架之二羧酸成分、玻璃轉移溫度為 80°C 以上、含有交聯劑的保護層。

【0207】另一方面，在比較例1、3、5中獲得的聚醯胺系積層薄膜，由於保護層厚度厚，儘管表現出耐電解液性，但或許因為無法在3秒這麼短時間的乾燥步驟中充分乾燥，得到抗結塊性差的結果。

【0208】此外，在比較例2、4、6中，由於非依本發明規定的保護層組成，因此在保護層厚度薄至 $1.50\mu\text{m}$ 以下的情況下，無法獲得充分的耐電解液性，當電解液附著至保護層時，聚醯胺系積層薄膜會白化，使外觀大幅受損。在比較例5中，即使保護層厚度較厚，聚醯胺系積層薄膜仍舊白化，使外觀大幅受損。

【符號說明】

【0209】

10... 積層體

10'... 積層體

10a... 保護層面

10b... 熱熔接層面

- 11...聚醯胺系薄膜基材
- 12...保護層
- 13...阻隔層
- 14...熱熔接層
- 20...積層體
- 20'...積層體
- 21、41...發電要素
- 40、50、60...電池
- 43...引線
- L1-L8...直線
- S1、S2...接著部

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚醯胺系積層薄膜，包含聚醯胺系薄膜基材、及形成於前述基材至少單面的保護層，其特徵在於：

(1)保護層以直接接觸聚醯胺系薄膜基材表面的方式形成；

(2)至少1個保護層配置為聚醯胺系積層薄膜的最表面層；

(3)保護層中包含共聚聚酯樹脂，該共聚聚酯樹脂包含二羧酸成分及二醇成分作為構成成分，且在衍生自二羧酸之結構單元100莫耳%中含有(a)50莫耳%以上之具有萘骨架之二羧酸成分及(b)5至45莫耳%之對苯二甲酸；以及

(4)保護層的厚度為1.5 μm 以下，且保護層的表面粗度(Ra)為45nm以下。

【第2項】 如請求項1之聚醯胺系積層薄膜，其滿足下述通式(1)：

$$(\text{HzX}) - (\text{Hz0}) < 3.0 \quad \dots \text{式(1)}$$

(惟，前述Hz0為依據日本工業規格「JIS K 7136」測量的霧度值，且前述HzX為在測量前述Hz0後使電解液附著於保護層的狀態下，在溫度23 $^{\circ}\text{C}$ 及濕度50%RH下保持12小時後，依與Hz0相同方式測量的霧度值，前述電解液為在由碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸甲乙酯=1：1：1(體積比)構成的混合液中將LiPF₆稀釋至濃度1莫耳/L的溶液)，

且Hz0為10以下的範圍內。

【第3項】 如請求項1之聚醯胺系積層薄膜，其中前述共聚聚酯樹脂的玻璃轉移溫度為60至145°C。

【第4項】 如請求項1之聚醯胺系積層薄膜，其中前述保護層更包含三聚氰胺樹脂、異氰酸酯化合物、碳二亞胺化合物以及嘔啞啉化合物中的至少1種。

【第5項】 如請求項1至4中任一項之聚醯胺系積層薄膜，其係以使保護層直接接觸聚醯胺系薄膜基材之至少單面的方式積層，且為

(a)依序包含保護層、聚醯胺系薄膜基材、阻隔層、及熱熔接層的積層體，或

(b)依序包含保護層、聚醯胺系薄膜基材、保護層、阻隔層、及熱熔接層的積層體。

【第6項】 如請求項1至4中任一項之聚醯胺系積層薄膜，其係用以包裝電子零件、電子裝置、化妝品、醫療用品、醫療機器、飲料食品。

【第7項】 如請求項5之聚醯胺系積層薄膜，其係用以包裝電子零件、電子裝置、化妝品、醫療用品、醫療機器、飲料食品。

【第8項】 一種電池，其特徵在於包含：
發電要素，包含負極、正極、隔板、及電解質；及
外裝材，用以包裝該發電要素，
前述外裝材為如請求項1至5中任一項之聚醯胺系積層薄膜，且配置成該保護層作為該電池的最外層。

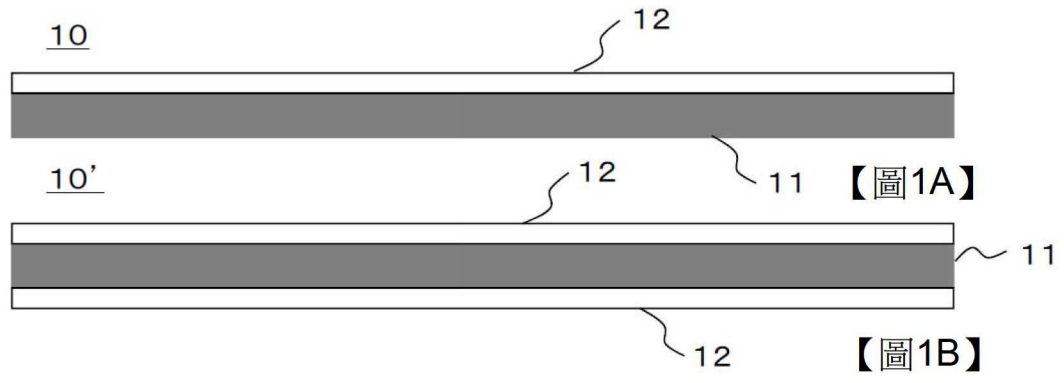
【第9項】 一種聚醯胺系積層薄膜之製造方法，係製

得如請求項 1 至 5 中任一項之聚醯胺系積層薄膜的製造方法，包含：

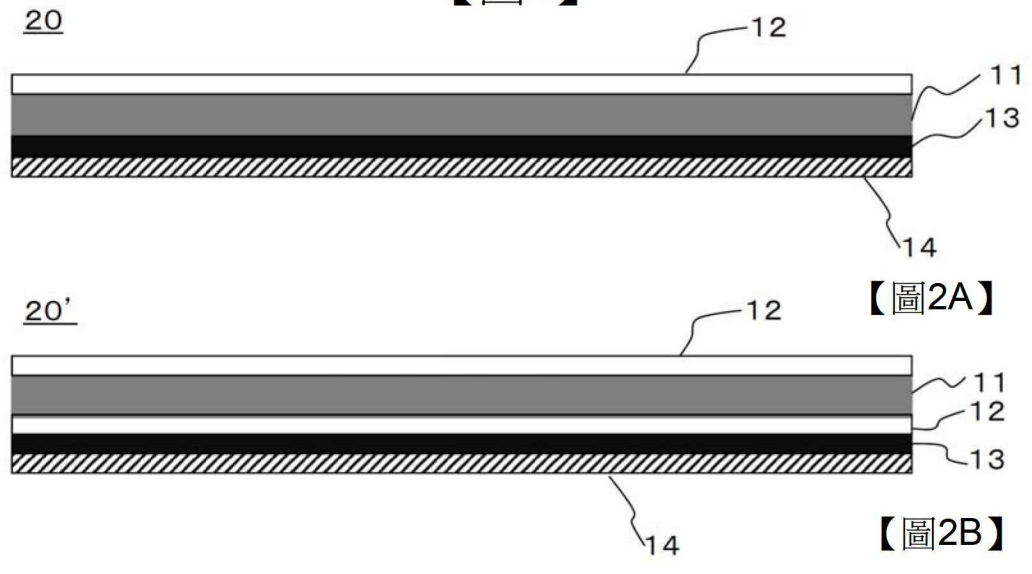
(1)將包含共聚聚酯樹脂之保護層形成用塗覆液塗佈至未延伸聚醯胺系薄膜或單軸延伸聚醯胺系薄膜的步驟，該共聚聚酯樹脂包含二羧酸成分及二醇成分作為構成成分，且在二羧酸成分 100 莫耳%中含有(a)50 莫耳%以上具有萘骨架之二羧酸成分及(b)5 至 45 莫耳%之對苯二甲酸；及

(2)將具有藉前述塗佈而得之塗膜的聚醯胺系薄膜予以延伸，藉此得到已朝 MD 方向及 TD 方向延伸之雙軸延伸薄膜之單面或雙面上形成有保護層之聚醯胺系積層薄膜的步驟。

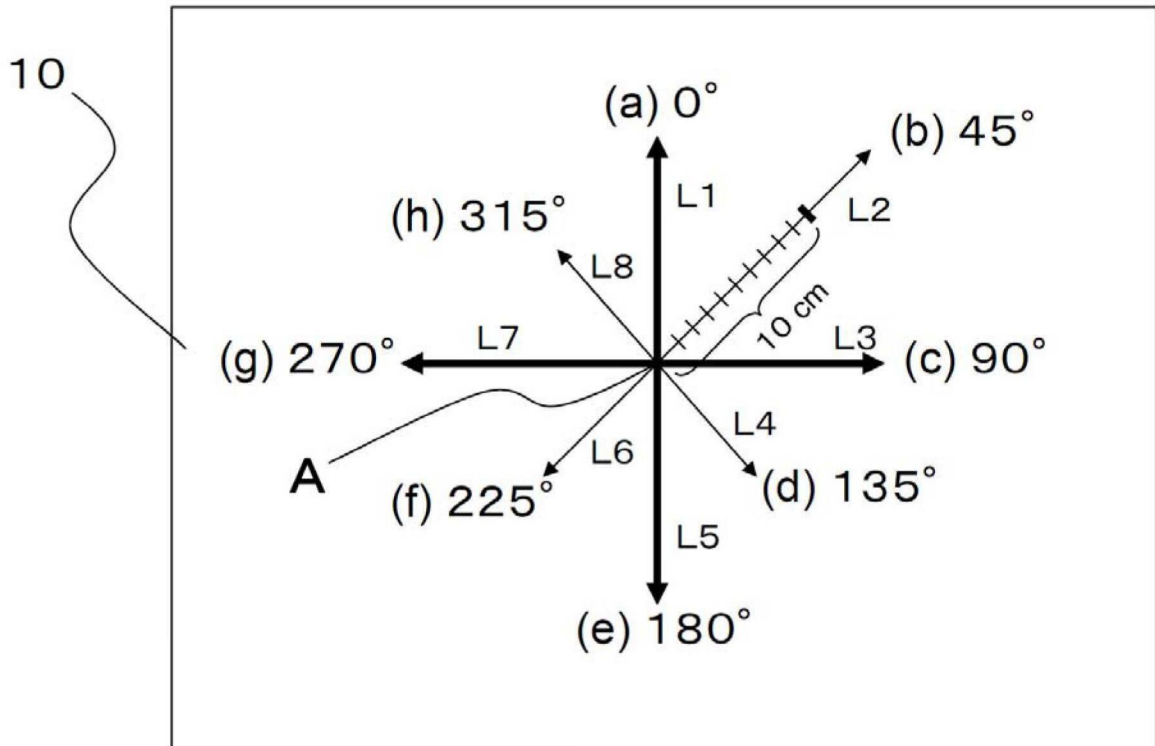
【發明圖式】



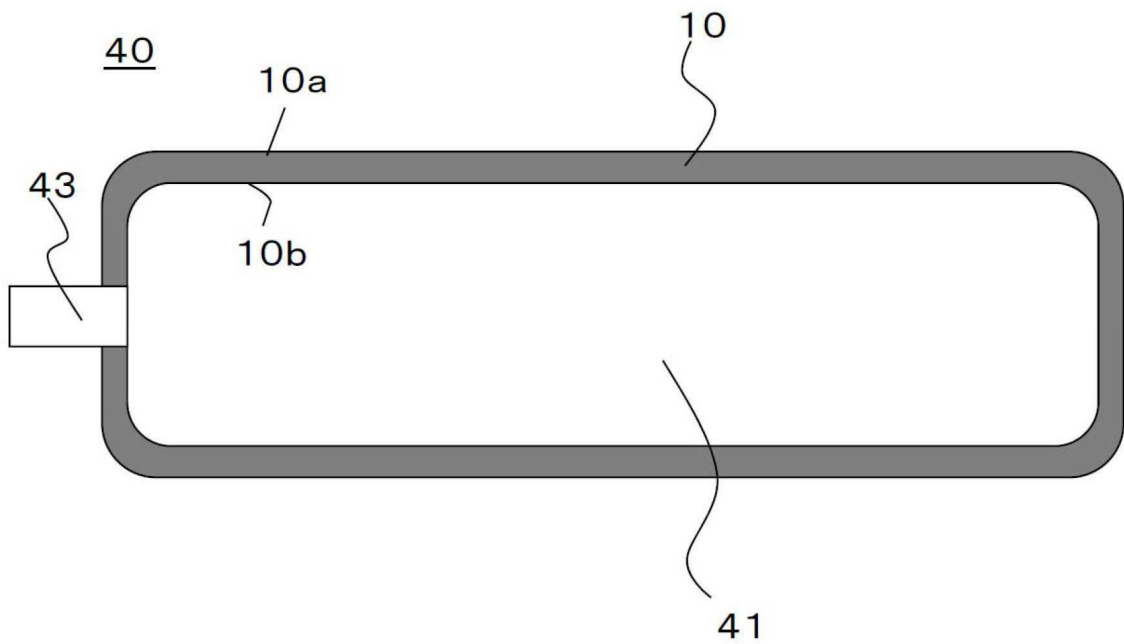
【圖1】



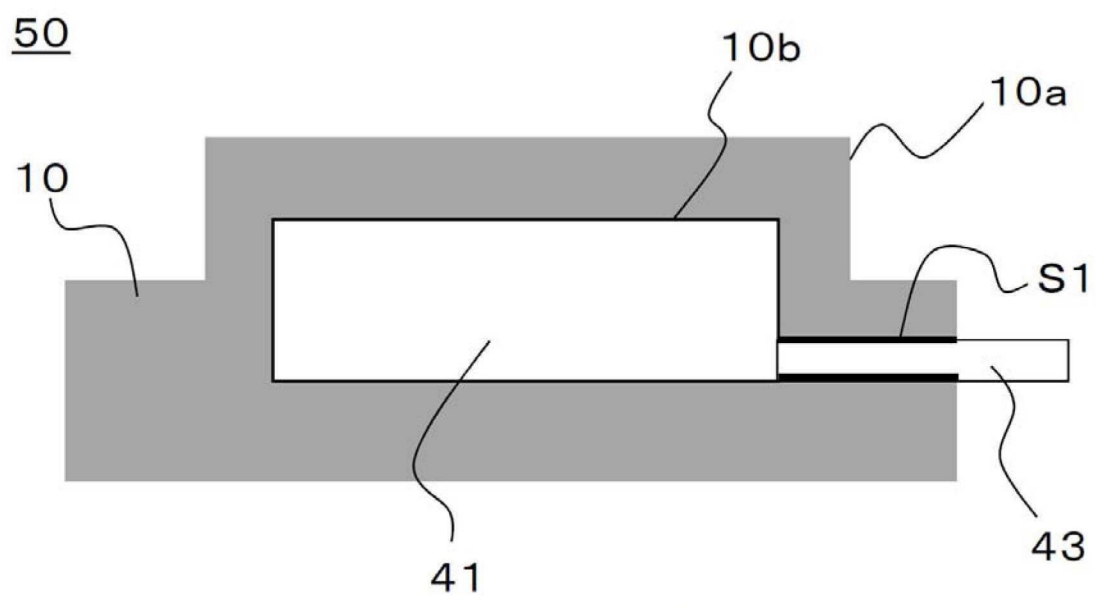
【圖2】



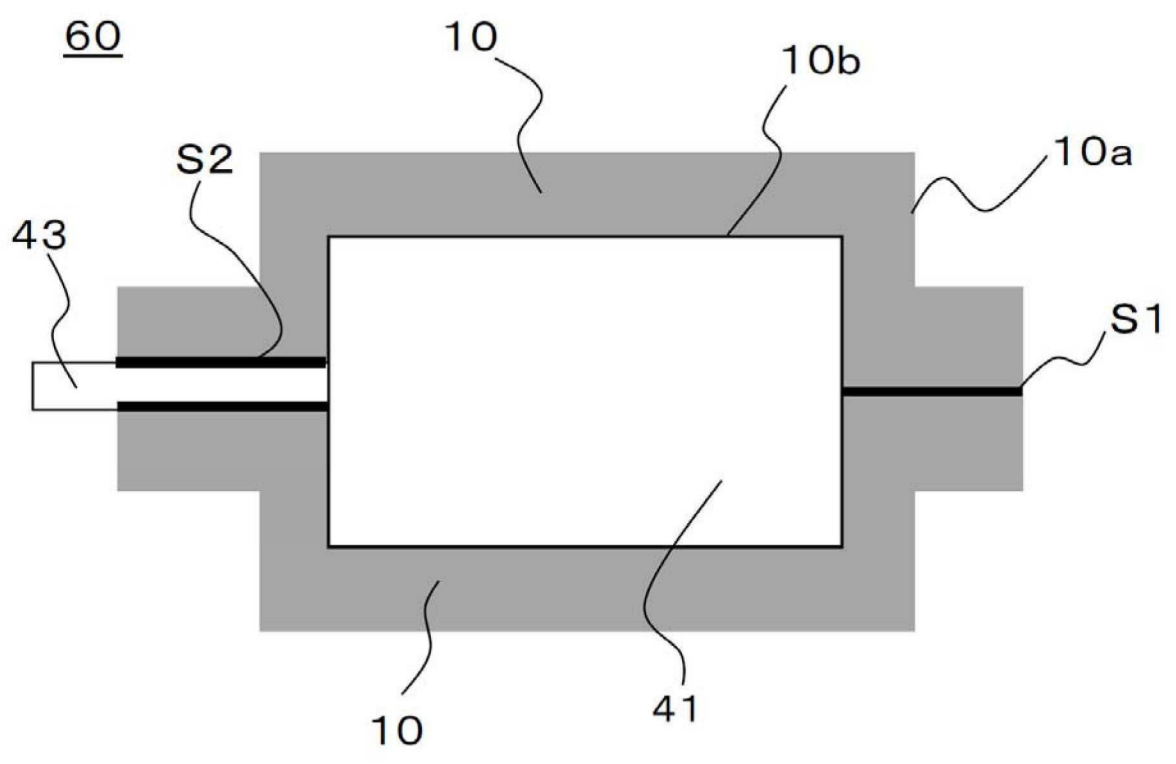
【圖3】



【圖4】



【圖5】



【圖6】