



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0069972
(43) 공개일자 2025년05월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 50/197 (2021.01) C09J 7/10 (2018.01)
 C09J 7/35 (2018.01) H01G 11/80 (2013.01)
 H01M 50/178 (2021.01) H01M 50/186 (2021.01)
 H01M 50/188 (2021.01) H01M 50/193 (2021.01)
 H01M 50/55 (2021.01) H01M 50/557 (2021.01)
 H01M 50/562 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
 H01M 50/197 (2021.01)
 C09J 7/10 (2021.08)
- (21) 출원번호 10-2025-7014810(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2019년06월20일
 심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2020-7032135
 원출원일자(국제) 2019년06월20일
 심사청구일자 2022년04월08일
- (85) 번역문제출일자 2025년05월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/024452
- (87) 국제공개번호 WO 2019/244971
 국제공개일자 2019년12월26일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2018-117404 2018년06월20일 일본(JP)
- (71) 출원인
 다이니폰 인사츠 가부시카이가이사
 일본 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메1반 1고
- (72) 발명자
 히라키 겐타
 일본 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시카이가이사내
 다나카 준
 일본 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시카이가이사내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 유미특허법인

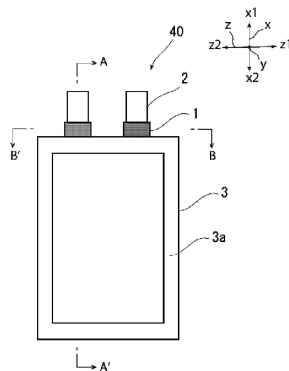
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 금속 단자용 접착성 필름, 접착성 필름 부착 금속 단자, 및 전지

(57) 요약

본 발명의 금속 단자용 접착성 필름은, 전지 소자의 전극에 전기적으로 접속된 금속 단자와, 상기 전지 소자를 봉지하는 포장 재료 사이에 개재되는, 금속 단자용 접착성 필름으로서, 상기 금속 단자용 접착성 필름은, 적어도 1층의 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층을 구비하고 있고, 상기 금속 단자용 접착성 필름을 시차 주사 열량계로 측정할 경우, 120℃ 이상 156℃ 이하의 범위에 융해 피크가 관찰된다.

대표도



(52) CPC특허분류

C09J 7/35 (2018.01)
H01G 11/80 (2023.08)
H01M 50/178 (2021.01)
H01M 50/186 (2023.08)
H01M 50/188 (2021.01)
H01M 50/193 (2021.01)
H01M 50/55 (2021.01)
H01M 50/557 (2023.08)
H01M 50/562 (2023.08)

(72) 발명자

가토 다카히로

일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반
1고 다이니폰 인사츠 가부시키키가이샤내

다카하기 아쓰코

일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반
1고 다이니폰 인사츠 가부시키키가이샤내

야마시타 리키야

일본 도쿄도 신쥬쿠쿠 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반
1고 다이니폰 인사츠 가부시키키가이샤내

명세서

청구범위

청구항 1

전지 소자의 전극에 전기적으로 접속된 금속 단자와, 상기 전지 소자를 봉지(封止)하는 포장 재료 사이에 개재되는, 금속 단자용 접착성 필름으로서,

상기 금속 단자용 접착성 필름은, 적어도 1층의 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층을 구비하고 있고,

상기 금속 단자용 접착성 필름을 시차 주사 열량계로 측정할 경우, 120℃ 이상 156℃ 이하의 범위에 용해 피크가 관찰되며,

상기 폴리올레핀 골격을 갖는 수지층은 폴리프로필렌층을 포함하고,

상기 폴리프로필렌층은, 광각 X선 회절을 측정하면, 폴리프로필렌 결정의 회절도형으로부터 계산한 040면에 상당하는 피크의 강도에 대한 폴리프로필렌 결정의 110면에 상당하는 피크의 강도의 비(040면의 피크 강도/110면의 피크 강도)가, 0.5 이상, 1.5 이하의 범위 내로 되는 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있는,

금속 단자용 접착성 필름.

청구항 2

전지 소자의 전극에 전기적으로 접속된 금속 단자와, 상기 전지 소자를 봉지(封止)하는 포장 재료 사이에 개재되는, 금속 단자용 접착성 필름으로서,

상기 금속 단자용 접착성 필름은, 적어도 1층의 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층을 구비하고 있고,

상기 금속 단자용 접착성 필름을 시차 주사 열량계로 측정할 경우, 120℃ 이상 156℃ 이하의 범위에 용해 피크가 관찰되며,

상기 폴리올레핀 골격을 갖는 수지층은 폴리프로필렌층을 포함하고,

상기 폴리프로필렌층은, 폴리프로필렌층을 라만 분광법으로 분석한 경우에, 809cm⁻¹에 나타나는 결정성의 피크 강도의 높이 「A」와, 842cm⁻¹에 나타나는 비정성의 피크 강도의 높이 「B」의 비(A/B)가, 1.6 이하인,

금속 단자용 접착성 필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층은, 단면(斷面)을 전자현미경으로 관찰했을 때 해도(海島) 구조가 관찰되는 층을 포함하고 있는, 금속 단자용 접착성 필름.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

하기의 측정 방법으로 측정되는, 상기 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율이 40% 이상인, 금속 단자용 접착성 필름:

두께 100μm의 알루미늄판과, 상기 금속 단자용 접착성 필름을 준비하고,

상기 금속 단자용 접착성 필름의 두께 A(μm)를 측정하고,

상기 알루미늄판 및 상기 금속 단자용 접착성 필름의 길이 방향 및 폭 방향이 일치하게 하여, 상기 알루미늄판의 중심 부분에 상기 금속 단자용 접착성 필름을 중첩하며, 또한, 상기 금속 단자용 접착성 필름 위에 두께 12μm의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 배치하고,

상기 알루미늄판의 길이보다 길게, 폭 7mm의 금속판을 2장 준비하고, 상기 금속 단자용 접착성 필름의 전체면을 덮도록 하여, 상기 알루미늄판과 상기 금속 단자용 접착성 필름의 상하로부터, 온도 190℃, 면압 1.27MPa, 시간 3초간의 조건으로, 상기 금속판에서 가열 및 가압을 행하고, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 금속 접착성 필름으로부터 박리하여 상기 알루미늄판과 상기 금속 단자용 접착성 필름의 적층체를 얻고,

상기 적층체의 가열 및 가압이 행해진 부분의 두께 B(μm)를 측정하고,

하기의 식에 의해, 상기 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율을 산출함

금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율(%)=(두께 B-100)/두께 A×100.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속 단자용 접착성 필름의 흐름 방향의 열수축률이, 40% 이상 95% 이하인, 금속 단자용 접착성 필름.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속 단자용 접착성 필름을 적외 분광법으로 분석하면, 무수 말레산에 유래하는 피크가 검출되는, 금속 단자용 접착성 필름.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리프로필렌층은 블록 폴리프로필렌을 포함하고 있는, 금속 단자용 접착성 필름.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리프로필렌층은 랜덤 폴리프로필렌을 포함하고 있는, 금속 단자용 접착성 필름.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리프로필렌층은 미연신 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있는, 금속 단자용 접착성 필름.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리프로필렌층은, 랜덤 폴리프로필렌에 의해 구성된 층과, 블록 폴리프로필렌에 의해 구성된 층과, 랜덤 폴리프로필렌에 의해 구성된 층이 이 순서로 적층된 적층 구성을 가지고 있는, 금속 단자용 접착성 필름.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리프로필렌층은, 단면을 전자현미경으로 관찰했을 때 해도 구조가 관찰되고, 상기 해도 구조에 있어서, 섬 부분의 면적의 비율이 5% 이상인, 금속 단자용 접착성 필름.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층은 산 변성 폴리프로필렌층을 포함하고 있는, 금속 단자용 접착성 필름.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 산 변성 폴리프로필렌층은, 랜덤 베이스의 산 변성 폴리프로필렌을 포함하고 있는, 금속 단자용 접착성 필름.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속 단자용 접착성 필름의 한쪽 측의 표면거칠기가 0.5 μ m 이상인, 금속 단자용 접착성 필름.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 포장 재료가, 적어도, 기재층, 배리어층, 및 열융착성 수지층을 이 순서로 구비하는 적층 시트로 구성되어 있고,

상기 열융착성 수지층과 상기 금속 단자 사이에 상기 금속 단자용 접착성 필름이 개재되는, 금속 단자용 접착성 필름.

청구항 16

적어도, 양극, 음극, 및 전해질을 구비한 전지 소자와, 상기 전지 소자를 봉지하는 포장 재료와, 상기 양극 및 상기 음극의 각각에 전기적으로 접속되고, 상기 포장 재료의 외측으로 돌출된 금속 단자를 구비하는 전지로서, 상기 금속 단자와 상기 포장 재료 사이에, 제1항 또는 제2항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름이 개재되는, 전지.

청구항 17

금속 단자와, 상기 금속 단자의 일부를 피복하고 있는 제1항 또는 제2항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름을 구비하는, 접착성 필름 부착 금속 단자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 금속 단자용 접착성 필름, 접착성 필름 부착 금속 단자, 및 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 다양한 타입의 전지가 개발되고 있지만, 모든 전지에 있어서 전극이나 전해질 등의 전지 소자를 봉지(封止)하기 위해 포장 재료가 불가결한 부재로 되고 있다. 종래, 전지용 포장으로서 금속제의 포장 재료가 다용되고 있었지만, 최근, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 퍼스널 컴퓨터, 카메라, 휴대 전화기 등의 고성능화에 따라, 전지에는, 다양한 형상이 요구되고, 또한 박형화나 경량화가 요구되고 있다. 그러나, 종래 다용되었던 금속제의 포장 재료로는, 형상의 다양화에 추종하는 것이 곤란하고, 게다가 경량화에도 한계가 있는 라는 결점이 있다.

[0003] 그래서, 최근, 다양한 형상으로 가공이 용이하며, 박형화나 경량화를 실현할 수 있는 포장 재료로서, 기재(基材)층/접착층/배리어층/열융착성 수지층이 순차 적층된 적층 시트가 제안되고 있다. 이와 같은 필름형의 포장 재료를 사용하는 경우, 포장 재료의 최내층에 위치하는 열융착성 수지층끼리를 대향시킨 상태에서, 포장 재료의 주위 에지부를 히트 실링에 의해 열융착시킴으로써, 포장 재료에 의해 전지 소자가 봉지된다.

[0004] 포장 재료의 히트 실링 부분으로부터는, 금속 단자가 돌출되어 있고, 포장 재료에 의해 봉지된 전지 소자는, 전지 소자의 전극에 전기적으로 접속된 금속 단자에 의해 외부와 전기적으로 접속된다. 즉, 포장 재료가 히트 실링된 부분 중, 금속 단자가 존재하는 부분은, 금속 단자가 열융착성 수지층에 협지된 상태에서 히트 실링되어 있다. 금속 단자와 열융착성 수지층은, 서로 이종 재료에 의해 구성되어 있으므로, 금속 단자와 열융착성 수지층의 계면에 있어서, 밀착성이 저하되기 쉽다.

[0005] 그러므로, 금속 단자와 열융착성 수지층 사이에는, 이들의 밀착성을 높이는 것 등을 목적으로 하여, 접착성 필름이 배치되는 경우가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2015-79638호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이와 같은 접착성 필름에는, 포장 재료 및 금속 단자의 높은 밀착성이 요구된다.

[0008] 이와 같은 상황 하에, 본 발명은, 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성이 우수한 금속 단자용 접착성 필름을 제공하는 것을 주된 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 해당 금속 단자용 접착성 필름을 사용한, 접착성 필름 부착 금속 단자 및 전지를 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자 등은, 상기의 과제를 해결하기 위해 예의(銳意) 검토를 행하였다. 그 결과, 전지 소자의 전극에 전기적으로 접속된 금속 단자와, 전지 소자를 봉지하는 포장 재료 사이에 개재되는, 금속 단자용 접착성 필름으로서, 적어도 1층의 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층을 구비하고 있고, 금속 단자용 접착성 필름을 시차 주사 열량계로 측정할 경우, 120℃ 이상 156℃ 이하의 범위에 용해 피크가 관찰되는 금속 단자용 접착성 필름은, 금속 단자와 적층한 후, 전해액에 침지한 후에 있어서, 높은 밀착성을 발휘하는 것을 찾아냈다. 본 발명은, 이러한 지견에 기초하여 더욱 검토를 거듭하는 것에 의해 완성된 것이다.

[0010] 즉, 본 발명은, 하기에 기재하는 태양(態樣)의 발명을 제공한다.

[0011] 항 1. 전지 소자의 전극에 전기적으로 접속된 금속 단자와, 상기 전지 소자를 봉지하는 포장 재료 사이에 개재되는, 금속 단자용 접착성 필름으로서,

[0012] 상기 금속 단자용 접착성 필름은, 적어도 1층의 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층을 구비하고 있고,

[0013] 상기 금속 단자용 접착성 필름을 시차 주사 열량계로 측정할 경우, 120℃ 이상 156℃ 이하의 범위에 용해 피크가 관찰되는, 금속 단자용 접착성 필름.

[0014] 항 2. 상기 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층은, 단면(斷面)을 전자현미경으로 관찰했을 때 해도(海島) 구조가 관찰되는 층을 포함하고 있는, 항 1에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.

[0015] 항 3. 이하의 측정 방법으로 측정되는, 상기 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율이 40% 이상인, 항 1 또는 2에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.

[0016] 두께 100 μ m의 알루미늄판과, 상기 금속 단자용 접착성 필름을 준비한다.

[0017] 상기 금속 단자용 접착성 필름의 두께 A(μ m)를 측정한다.

[0018] 상기 알루미늄판 및 상기 금속 단자용 접착성 필름의 길이 방향 및 폭 방향이 일치하게 하여, 상기 알루미늄판의 중심 부분에 상기 금속 단자용 접착성 필름을 중첩한다. 또한, 상기 금속 단자용 접착성 필름 위에 두께 12 μ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 배치한다.

[0019] 상기 알루미늄판의 길이보다 길게, 폭 7mm의 금속판을 2장 준비하고, 상기 금속 단자용 접착성 필름의 전체면을 덮도록 하여, 상기 알루미늄판과 상기 금속 단자용 접착성 필름의 상하로부터, 온도 190℃, 면압 1.27MPa, 시간 3초간의 조건으로, 상기 금속판에서 가열 및 가압을 행하고, 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 금속 접착성 필름으로부터 박리하여 상기 알루미늄판과 상기 금속 단자용 접착성 필름의 적층체를 얻는다.

[0020] 해당 적층체의 가열 및 가압이 행해진 부분의 두께 B(μ m)를 측정한다.

[0021] 하기의 식에 의해, 상기 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율을 산출한다.

[0022] 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율(%)=(두께 B-100)/두께 A \times 100

- [0023] 항 4. 상기 금속 단자용 접착성 필름의 흐름 방향의 열수축률이, 40% 이상 95% 이하인, 항 1~3 중 어느 한 항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.
- [0024] 항 5. 상기 금속 단자용 접착성 필름을 적외 분광법으로 분석하면, 무수 말레산에 유래하는 피크가 검출되는, 항 1~4 중 어느 한 항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.
- [0025] 항 6. 상기 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층은 폴리프로필렌층을 포함하고 있는, 항 1~5 중 어느 한 항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.
- [0026] 항 7. 상기 폴리프로필렌층은 블록 폴리프로필렌을 포함하고 있는, 항 6에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.
- [0027] 항 8. 상기 폴리프로필렌층은 랜덤 폴리프로필렌을 포함하고 있는, 항 6 또는 7에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.
- [0028] 항 9. 상기 폴리프로필렌층은 미연신 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있는, 항 6~8 중 어느 한 항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.
- [0029] 항 10. 상기 폴리프로필렌층은, 랜덤 폴리프로필렌에 의해 구성된 층과, 블록 폴리프로필렌에 의해 구성된 층과, 랜덤 폴리프로필렌에 의해 구성된 층이 이 순서로 적층된 적층 구성을 가지고 있는, 항 6~9 중 어느 한 항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.
- [0030] 항 11. 상기 폴리프로필렌층은, 단면을 전자현미경으로 관찰했을 때 해도 구조가 관찰되고, 해당 해도 구조에 있어서, 섬 부분의 면적의 비율이 5% 이상인, 항 6~10 중 어느 한 항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.
- [0031] 항 12. 상기 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층은 산 변성 폴리프로필렌층을 포함하고 있는, 항 1~11 중 어느 한 항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.
- [0032] 항 13. 상기 산 변성 폴리프로필렌층은, 랜덤 베이스의 산 변성 폴리프로필렌을 포함하고 있는, 항 12에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.
- [0033] 항 14. 상기 금속 단자용 접착성 필름의 한쪽 측의 표면거칠기가 0.5 μm 이상인, 항 1~13 중 어느 한 항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.
- [0034] 항 15. 상기 포장 재료가, 적어도, 기재층, 배리어층, 및 열융착성 수지층을 이 순서로 구비하는 적층 시트로 구성되어 있고,
- [0035] 상기 열융착성 수지층과 상기 금속 단자 사이에 상기 금속 단자용 접착성 필름이 개재되는, 항 1~13 중 어느 한 항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름.
- [0036] 항 16. 적어도, 양극, 음극, 및 전해질을 구비한 전지 소자와, 해당 전지 소자를 봉지하는 포장 재료와, 상기 양극 및 상기 음극의 각각에 전기적으로 접속되고, 상기 포장 재료의 외측으로 돌출된 금속 단자를 구비하는 전지로서,
- [0037] 상기 금속 단자와 상기 포장 재료 사이에, 항 1~15 중 어느 한 항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름이 개재되는, 전지.
- [0038] 항 17. 금속 단자와, 상기 금속 단자의 일부를 피복하고 있는 항 1~15 중 어느 한 항에 기재된 금속 단자용 접착성 필름을 구비하는, 접착성 필름 부착 금속 단자.

발명의 효과

- [0039] 본 발명에 의하면, 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성이 우수한 금속 단자용 접착성 필름을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 상기 금속 단자용 접착성 필름을 사용한, 접착성 필름 부착 금속 단자 및 전지를 제공할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] [도 1] 본 발명의 전지의 약도적 평면도이다.
- [도 2] 도 1의 선 A-A'에서의 약도적 단면도(斷面圖)이다.
- [도 3] 도 1의 선 B-B'에서의 약도적 단면도이다.

[도 4] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름의 약도적 단면도이다.

[도 5] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름의 약도적 단면도이다.

[도 6] 본 발명의 전지에 사용되는 포장 재료의 약도적 단면도이다.

[도 7] 실시예에서의 전해액 침지 후의 실링 강도의 측정 방법을 설명하기 위한 모식도이다.

[도 8] 실시예에서의 전해액 침지 후의 실링 강도의 측정 방법을 설명하기 위한 모식도이다.

[도 9] 「고분자 마이크로 사진집 눈으로 보는 고분자 1. 분자 집합의 형태와 작용」(편자: 사단법인 고분자 학회, 발행자: 야마모토 이타루, 발행소: 가부시카기이샤 바이후칸, 쇼와(昭和) 61년 5월 30일 초판 발행)의 제29 페이지에 「C」로서 나타내어져 있는 투과형 전자현미경 사진(스케일 바는 5 μ m)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름은, 전지 소자의 전극에 전기적으로 접속된 금속 단자와, 상기 전지 소자를 봉지하는 포장 재료 사이에 개재되는, 금속 단자용 접착성 필름으로서, 금속 단자용 접착성 필름은, 적어도 1층의 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층을 구비하고 있고, 금속 단자용 접착성 필름을 시차 주사 열량계로 측정할 경우, 120℃ 이상 156℃ 이하의 범위에 용해 피크가 관찰되는 것을 특징으로 한다. 이하, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름 및 이것을 사용한 본 발명으로 전지에 대하여 상술한다.

[0042] 그리고, 본 명세서에 있어서, 「~」로 나타내어지는 수치 범위는 「이상」, 「이하」를 의미한다. 예를 들면, 2~15mm라는 표기는, 2mm 이상 15mm 이하를 의미한다.

1. 금속 단자용 접착성 필름

[0044] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름은, 전지 소자의 전극에 전기적으로 접속된 금속 단자와, 전지 소자를 봉지하는 포장 재료 사이에 개재되는 것이다. 구체적으로는, 예를 들면, 도 1~3에 나타내어지는 바와 같이, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 전지 소자(4)의 전극에 전기적으로 접속되어 있는 금속 단자(2)와, 전지 소자(4)를 봉지하는 포장 재료(3) 사이에 개재되어 있다. 또한, 금속 단자(2)는, 포장 재료(3)의 외측으로 돌출되어 있고, 히트 실링된 포장 재료(3)의 주위 예지부(3a)에 있어서, 금속 단자용 접착성 필름(1)을 통하여, 포장 재료(3)에 헐치되어 있다. 그리고, 본 발명에 있어서, 포장 재료를 히트 실링할 때의 열로서는, 통상 160~220℃ 정도의 범위, 압력으로서, 통상 0.5~2.0MPa 정도의 범위이다.

[0045] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 금속 단자(2)와 포장 재료(3)의 밀착성을 높이기 위해 설치되어 있다. 금속 단자(2)와 포장 재료(3)의 밀착성이 높여지는 것에 의해, 전지 소자(4)의 밀봉성이 향상된다. 전술한 바와 같이, 전지 소자(4)를 밀봉할 때는, 전지 소자(4)의 전극에 전기적으로 접속된 금속 단자(2)가 포장 재료(3)의 외측으로 돌출되도록 하여, 전지 소자가 히트 실링에 의해 봉지된다. 이 때, 금속에 의해 형성된 금속 단자(2)와, 포장 재료(3)의 최내층에 위치하는 열융착성 수지층(34)(폴리올레핀 등 열융착성 수지에 의해 형성된 층)은 이중 재료에 의해 형성되어 있으므로, 접착성 필름을 사용하지 않는 경우에는, 금속 단자(2)와 열융착성 수지층(34)의 계면에 있어서, 전지 소자의 밀봉성이 낮아지기 쉽다. 또한, 접착성 필름을 사용한 경우에도, 접착성 필름의 내전해액성이 낮으면, 전지 소자의 밀봉성이 낮아지기 쉽다.

[0046] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 적어도 1층의 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)을 구비하고 있다. 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)은 단층이어도 되고, 복수 층이어도 된다.

[0047] 또한, 도시를 생략하지만, 후술하는 바와 같이, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)에 더하여, 부직포 등의 지지 부재를 더 가지고 있어도 된다. 지지 부재는, 금속 단자용 접착성 필름(1)의 지지체로서 기능하는 층이다.

[0048] 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성을 높이는 관점에서, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)은, 예를 들면 도 4, 도 5에 나타낸 바와 같이, 폴리프로필렌층(11) 및 산 변성 폴리프로필렌층(12) 중 적어도 1층을 구비하고 있는 것이 바람직하고, 폴리프로필렌층(11) 및 산 변성 폴리프로필렌층(12)의 양쪽을 구비하고 있는 것이 보다 바람직하다. 도 4에는, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)이, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)에 의해 형성되어 있고, 또한, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)이, 폴리프로필렌층(11) 및 산 변성 폴리프로필렌층(12)의 적층체인 경우의 모식도를 나타내고 있다. 또한, 도 5에는, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)이, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)에 의해 형성되어 있고, 또한, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지

층(10)이, 산 변성 폴리프로필렌층(12), 폴리프로필렌층(11), 및 산 변성 폴리프로필렌층(12)이 이 순서로 적층된 적층체인 경우의 모식도를 나타내고 있다.

- [0049] 그리고, 후술하는 바와 같이, 폴리프로필렌층(11)에는, 동일 또는 상이한 폴리프로필렌에 의해 구성된 층이 연속하여 복수 적층되어 있고, 상기 복수 층이 폴리프로필렌층(11)을 구성하고 있어도 된다. 마찬가지로, 산 변성 폴리프로필렌층(12)에는, 동일 또는 상이한 산 변성 폴리프로필렌에 의해 구성된 층이 연속하여 복수 적층되어 있고, 해당 복수 층이 산 변성 폴리프로필렌층(12)을 구성하고 있어도 된다.
- [0050] 산 변성 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있는 산 변성 폴리프로필렌층(12)은, 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있는 폴리프로필렌층(11)과 비교하면, 금속 재료에 대한 밀착성이 우수하다. 그러므로, 산 변성 폴리프로필렌층(12)이 금속 단자(2) 측에 위치하도록 하여, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)을 금속 단자(2)와 포장 재료(3) 사이에 배치함으로써, 전지 소자의 밀봉성을 효과적으로 높일 수 있다. 따라서, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)에 있어서는, 산 변성 폴리프로필렌층(12)이, 금속 단자용 접착성 필름 중 적어도 편면층의 표층을 구성하고 있는 것이 바람직하고, 양면층의 표층을 구성하고 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0051] 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)이, 폴리프로필렌층(11) 및 산 변성 폴리프로필렌층(12)을 포함하고 있는 경우, 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성을 높이는 관점에서, 산 변성 폴리프로필렌층(12)의 합계 두께를 1로 한 경우의, 폴리프로필렌층(11)의 합계 두께로서는, 바람직하게는 0.75~3.2 정도의 범위 내, 보다 바람직하게는 0.8~2.0 정도의 범위 내를 들 수 있다.
- [0052] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)의 바람직한 적층 구성의 구체예로서는, 산 변성 폴리프로필렌층(12)/폴리프로필렌층(11)의 2층 구성; 산 변성 폴리프로필렌층(12)/폴리프로필렌층(11)/산 변성 폴리프로필렌층(12)이 이 순서로 적층된 3층 구성; 산 변성 폴리프로필렌층(12)/폴리프로필렌층(11)/산 변성 폴리프로필렌층(12)/폴리프로필렌층(11)/산 변성 폴리프로필렌층(12)이 이 순서로 적층된 5층 구성; 산 변성 폴리프로필렌층(12)/지지 부재(부식포 등)/산 변성 폴리프로필렌층(12)이 이 순서로 적층된 3층 구성 등을 들 수 있고, 이들 중에서도, 산 변성 폴리프로필렌층(12)/폴리프로필렌층(11)의 2층 구성; 산 변성 폴리프로필렌층(12)/폴리프로필렌층(11)/산 변성 폴리프로필렌층(12)이 이 순서로 적층된 3층 구성이 보다 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 모든 층이 폴리올레핀에 의해 구성되어 있는(즉, 모든 층이 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)에 의해 구성되어 있는) 것이 바람직하다. 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 산 변성 폴리프로필렌층(12) 및 폴리프로필렌층(11) 중 적어도 한쪽으로부터 구성되어 있는 태양도 바람직하고, 폴리올레핀에 의해 구성된 것 외의 폴리올레핀층을 더 구비하고 있는 태양도 바람직하다. 폴리올레핀층을 구성하는 폴리올레핀의 구체예로서는, 폴리에틸렌, 산 변성 폴리에틸렌 등을 들 수 있다. 산 변성 폴리에틸렌에 있어서, 에틸렌을 산 변성하는 성분으로서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 후술하는 산 변성 폴리프로필렌층(12)에서 예시한 산 변성에 사용되는 불포화 카르본산 또는 그의 무수물 등을 들 수 있다.
- [0054] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)의 두께로서는 특별히 제한되지 않지만, 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성을 높이는 관점에서는, 바람직하게는 40~200 μ m 정도, 보다 바람직하게는 55~180 μ m 정도, 더욱 바람직하게는 60~150 μ m 정도를 들 수 있다.
- [0055] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)을 시차 주사 열량계로 측정할 경우, 120~156 $^{\circ}$ C의 범위에 용해 피크가 관찰된다. 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성을 높이는 관점에서, 해당 용해 피크는, 하한에 대해서는, 바람직하게는 약 130 $^{\circ}$ C 이상, 보다 바람직하게는 약 135 $^{\circ}$ C 이상을 들 수 있고, 상한에 대해서는, 바람직하게는 약 150 $^{\circ}$ C 이하, 보다 바람직하게는 148 $^{\circ}$ C 이하를 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 120~150 $^{\circ}$ C 정도, 120~148 $^{\circ}$ C 정도, 130~156 $^{\circ}$ C 정도, 130~150 $^{\circ}$ C 정도, 130~148 $^{\circ}$ C 정도, 135~156 $^{\circ}$ C 정도, 135~150 $^{\circ}$ C 정도, 135~148 $^{\circ}$ C 정도를 들 수 있다. 그리고, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)에 있어서는, 120~156 $^{\circ}$ C의 범위에 용해 피크가 관찰되면 되고, 해당 범위 내 또는 범위 외의 용해 피크를 더 가지고 있어도 된다. 그리고, 해당 용해 피크의 측정 방법은, 측정 대상을 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)으로서, 후술하는 폴리프로필렌층(11)의 용해 피크 온도의 측정 방법과 동일하게 하여 측정된 값이다. 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)에 있어서, 120~156 $^{\circ}$ C의 범위에 용해 피크가 관찰되는 층은 한정되지 않지만, 바람직하게는 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)이며, 보다 바람직하게는 후술하는 폴리프로필렌층(11) 및 산 변성 폴리프로필렌층(12) 중 적어도 한쪽이다. 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)에 있어서, 상기의 용해 피크 온도는 바람직하게는, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)의 적층 구성, 조성(組成)이나, 수지층(10)을 형성할 때의 가열 온도, 가열 속도, 냉각 온도, 냉각 속도, 가공 속도 등에 의해 조절할 수 있다.

[0056] 또한, 동일한 관점에서, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 이하의 측정 방법으로 측정되는 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율이, 약 40.0% 이상인 것이 바람직하고, 약 42.0% 이상인 것이 바람직하고, 약 45.0% 이상인 것이 바람직하다. 해당 두께 잔존율의 상한에 대해서는, 약 85.0% 이하인 것이 바람직하고, 약 80.0% 이하인 것이 바람직하고, 약 62.0% 이하인 것이 바람직하고, 약 60.0% 이하인 것이 바람직하고, 약 58.0% 이하인 것이 바람직하다. 해당 두께 잔존율의 범위로서는 바람직하게는, 40.0~85.0% 정도, 40.0~80.0% 정도, 40.0~62.0% 정도, 40.0~60.0% 정도, 40.0~58.0% 정도, 42.0~85.0% 정도, 42.0~80.0% 정도, 42.0~62.0% 정도, 42.0~60.0% 정도, 42.0~58.0% 정도, 45.0~85.0% 정도, 45.0~80.0% 정도, 45.0~62.0% 정도, 45.0~60.0% 정도, 45.0~58.0% 정도를 들 수 있다. 해당 잔존율이 40.0% 이상인 금속 단자용 접착성 필름(1)을 사용함으로써, 포장 재료에 포함되는 배리어층과 금속 단자의 단락을 효과적으로 억제할 수 있고, 또한, 포장 재료와 금속 단자용 접착성 필름의 밀착성을 한층 더 높이는 것이 가능해진다. 또한, 해당 잔존율이 85% 이하인 금속 단자용 접착성 필름(1)을 사용함으로써, 금속 단자의 단차(段差)의 형상으로 바람직하게 추종할 수 있고, 또한, 금속 단자의 단부(端部)를 바람직하게 덮을 수 있다.

[0057] (금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율의 측정)

[0058] 두께 100 μ m의 알루미늄판(순알루미늄계, JIS H4160-1994 A1N30H-0)과, 금속 단자용 접착성 필름을 준비한다. 금속 단자용 접착성 필름의 두께 A(μ m)를 마이크로 게이지로 측정한다. 알루미늄판 및 금속 단자용 접착성 필름의 길이 방향 및 폭 방향이 일치하게 하여, 알루미늄판의 중심 부분에 금속 단자용 접착성 필름을 중첩한다. 이때, 금속 단자용 접착성 필름의 표면과 알루미늄판이 접하도록 배치한다. 또한, 금속 단자용 접착성 필름 위에 두께 12 μ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 배치한다. 알루미늄판의 길이보다 길게, 폭 7mm의 금속판을 2장 준비하고, 금속 단자용 접착성 필름의 전체면을 덮도록 하여, 알루미늄판과 금속 단자용 접착성 필름의 상하로부터, 온도 190 $^{\circ}$ C, 면압 1.27MPa, 시간 3초간의 조건으로, 가열 및 가압을 행하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 금속 접착성 필름으로부터 벗겨 알루미늄판과 금속 단자용 접착성 필름의 적층체를 얻는다. 해당 적층체의 가열 및 가압이 행해진 부분의 두께 B(μ m)를 마이크로 게이지로 측정한다. 하기의 식에 의해, 상기 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율을 산출한다.

[0059] 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율(%)=(두께 B-100)/두께 A \times 100

[0060] 그리고, 두께 잔존율의 측정에 있어서, 길이 방향이란, 대상물의 평면에서 볼 때의 장변(長邊)에 대응하는 길이 방향이며, 폭 방향이란, 대상물의 평면에서 볼 때의 단변(短邊)에 대응하는 폭 방향이다. 길이 방향과 폭 방향의 크기가 일치할 경우(정사각형)에는 어느 쪽을 길이 방향, 폭 방향으로 해도 된다.

[0061] 해당 잔존율의 측정 시에 있어서, 금속 단자용 접착성 필름의 면적에 따라서는, 면압이 1.27MPa로 되도록 가압 하중을 곱하여 측정할 수도 있다. 구체적으로는, [금속판에 의한 가압 하중(N)]/[금속 단자용 접착성 필름을 가압하는 면적(mm²)]=면압(MPa)이라는 식에 의해 환산할 수 있다. 그리고, 금속판에 의한 가압 하중(N)은, 금속판의 압력을 조정하는 실린더의 직경이나 공기압에 의해 조정할 수 있다.

[0062] 진술한 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율의 측정에 있어서, 온도 190 $^{\circ}$ C, 면압 1.27MPa, 시간 3초간의 조건으로 측정을 행하면, 금속 단자용 접착성 필름 및 알루미늄판의 길이 및 폭은 한정되지 않지만, 예를 들면, 길이 70mm, 폭 5mm의 금속 단자용 접착성 필름으로 측정 가능한(재단 등의 방법을 채용해도 됨) 경우에는, 이 사이즈의 금속 단자용 접착성 필름과, 알루미늄판으로서 길이 60mm, 폭 25mm의 것을 사용하고, 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율을 바람직하게 측정할 수 있다. 그리고, [금속 단자용 접착성 필름을 가압하는 면적(mm²)]은, 알루미늄판과 금속 단자용 접착성 필름이 중첩되어 있는 부분의 면적이며, 예를 들면 이들 사이즈의 금속 단자용 접착성 필름과 알루미늄판을 이용하는 경우라면, 해당 면적은 60mm \times 5mm가 된다. 또한, 알루미늄판과 금속 단자용 접착성 필름의 적층체를 얻을 때의 가열 및 가압에 의해, 상기 알루미늄판의 두께는 실질적으로 변화되지 않는다. 측정 대상으로 하는 금속 단자용 접착성 필름의 사이즈가 상이해도, 상기의 측정을 할 수 있으면, 알루미늄판의 사이즈를 변경하지 않아도 된다.

[0063] 그리고, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율은, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)의 적층 구성, 조성, 용점, 멜트 매스 플로우 레이트(MFR), 두께, 연화점이나, 수지층(10)을 형성할 때의 가열 온도, 가열 속도, 냉각 온도, 냉각 속도, 가공 속도 등에 의해 조정할 수 있다.

[0064] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1) 전체의 멜트 매스 플로우 레이트(MFR)로서는, 특별히 제한되지 않지만, 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성을 높이는 관점에서는, 바람직하게는 1~15 정도, 보다 바람직하게는 2~12 정도, 더욱 바람직하게는 2~10 정도를 들 수 있다. 금속 단자용 접착성 필름(1) 전체의 멜트 매스

플로우 레이트(MFR)는, JIS K7210-1(A법: 질량 측정법)의 규정에 준거한 방법에 의해, 측정 온도 230℃, 가중 2.16kg를 곱하고, 펠트 인덱서를 이용하여 측정된 값이다.

[0065] 또한, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)의 흐름 방향(MD)의 열수축률(%)로서는, 하한은 바람직하게는 약 40% 이상, 보다 바람직하게는 약 50% 이상, 더욱 바람직하게는 약 75% 이상을 들 수 있고, 상한은 바람직하게는 약 95% 이하, 보다 바람직하게는 약 90% 이하, 더욱 바람직하게는 약 85% 이하를 들 수 있다. 또한, 해당 열수축률(%)의 범위로서는, 바람직하게는 40~95% 정도, 40~90% 정도, 40~85% 정도, 50~95% 정도, 50~90% 정도, 50~85% 정도, 75~95% 정도, 75~90% 정도, 75~85% 정도를 들 수 있다. 다만, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)이, 후술하는 지지 부재로서 섬유질 시트 등을 포함할 경우에는, 열수축률은 통상, 이들 값보다 작아진다. 해당 열수축률(%)의 측정 방법은 이하와 같다.

[0066] (열수축률(%)의 측정 방법)

[0067] 금속 단자용 접착성 필름을 길이 50mm(MD)×폭 4mm(TD)의 사이즈로 잘라내어 시험편으로 한다. 다음으로, 최자로 시험편의 길이 M(mm)을 측정한다. 다음으로, 시험편의 길이 방향의 단부(약 1mm)를 금망(金網)에 테이프로 고정하고, 시험편을 금망으로부터 매단 상태로 한다. 이 상태에서, 190℃로 가열된 오븐 내에 120초 둔 후, 시험편을 금망마다 취출하여, 실온(25℃) 환경에서 자체 냉각한다. 다음으로, 실온까지 자체 냉각한 시험편의 길이(N)(mm)를 최자로 측정한다. 하기의 식에 의해, 금속 단자용 접착성 필름의 열수축률을 산출한다.

[0068] 열수축률(%)=(1-(길이 N/길이 M))×100

[0069] 그리고, 전지 소자의 봉지 시에 있어서, 금속 단자용 접착성 필름이 금속 단자와 포장 재료 사이에 협지된 상태로 히트 실링되는 경우에는, 히트 실링에 사용되는 금속판으로부터의 압력에 의해, 금속 단자용 접착성 필름이 치수 변화하지 않는 부분과, 금속판으로부터의 거리가 떨어지고 있기 때문에 압력이 가해지지 않고, 수축하는 부분이 존재한다. 이 때, 압력이 가해지지 않는 부분에 대해서도, 압력이 가해지는 부분을 향하여 적절하게 열수축함으로써, 압력이 가해지는 부분의 두께가 지나치게 얇아지는 것을 효과적으로 억제할 수 있다. 한편, 금속 단자용 접착성 필름의 열수축이 지나치게 큰 경우에는, 금속 단자 위에 금속 단자용 접착성 필름(1)을 설치하고, 히트 실링에 제공되기 전의 예열 단계 등에 있어서 금속 단자용 접착성 필름이 열수축에 의해 움직여, 금속 단자와 금속 단자용 접착성 필름의 위치 관계에 어긋남이 생길 우려가 있다. 그러므로, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 전술의 적당한 열수축률을 구비하고 있는 것이 바람직하다.

[0070] 그리고, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름의 열수축률은, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)의 적층 구성, 조성, 용점, 펠트 매스 플로우 레이트(MFR), 두께나, 수지층(10)을 형성할 때의 가열 온도, 가열 속도, 냉각 온도, 냉각 속도, 가공 속도 등에 의해 조정할 수 있다.

[0071] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)의 한쪽 측의 표면거칠기(산술평균 거칠기 Ra)는, 하한에 대해서는 바람직하게는 약 0.5 μ m 이상, 보다 바람직하게는 약 1 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 약 5 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 약 10 μ m 이상을 들 수 있고, 상한에 대해서는 바람직하게는 약 50 μ m 이하, 보다 바람직하게는 약 30 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 약 20 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 약 18 μ m 이하를 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 0.5~50 μ m 정도, 0.5~30 μ m 정도, 0.5~20 μ m 정도, 0.5~18 μ m 정도, 1~50 μ m 정도, 1~30 μ m 정도, 1~20 μ m 정도, 1~18 μ m 정도, 5~50 μ m 정도, 5~30 μ m 정도, 5~20 μ m 정도, 5~18 μ m 정도, 10~50 μ m 정도, 10~30 μ m 정도, 10~20 μ m 정도, 10~18 μ m 정도를 들 수 있다. 구체적으로는, 금속 단자용 접착성 필름(1)의 표층을 구성하고 있는 층에 있어서, 외부에 노출되어 있는 표면의 표면거칠기가 상기 값을 가지는 것이 바람직하다. 양측의 표면거칠기가 해당 값을 가지고 있어도 된다. 예를 들면, 산 변성 폴리프로필렌층(12)이, 금속 단자용 접착성 필름(1) 중 적어도 편면층의 표층을 구성하고 있는 경우라면, 산 변성 폴리프로필렌층(12)의 표면거칠기가 해당 범위에 있는 것이 바람직하다. 그리고, 금속 단자용 접착성 필름(1)의 표면거칠기(산술평균 거칠기 Ra)는, JIS B 0601:2013에 규정된 방법에 의해, 금속 단자용 접착성 필름의 표면에 대하여 측정된 값이다.

[0072] (폴리프로필렌층(11))

[0073] 본 발명에 있어서, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층은, 폴리프로필렌층(11)을 포함하고 있는 것이 바람직하다. 폴리프로필렌층(11)은 폴리프로필렌에 의해 구성된 층이다.

[0074] 본 발명에 있어서, 폴리프로필렌층(11)은, 단면을 전자현미경으로 관찰했을 때 해도 구조가 관찰되는 것이 바람직하다. 폴리프로필렌층(11)의 단면(TD에 따른 단면)에 해도 구조가 관찰된다는 것은, 예를 들면, 도 9에 나타내어지는 전자현미경 사진과 같이, 바다의 부분과 섬 부분이 관찰되는 것을 말한다. 도 9는, 「고분자 마이크로 사진집 눈으로 보는 고분자 1. 분자 집합의 형태와 작용」(편자: 사단법인 고분자 학회, 발행자: 야마모토 이타

루, 발행소: 가부시키가이샤 바이후칸, 쇼와 61년 5월 30일 초판 발행))의 제29페이지에 「C」로서 나타내어져 있는 투과형 전자현미경 사진(스케일 바는 5 μ m)이다. 폴리프로필렌층(11)의 단면에 해도 구조는, 도 9와 같이, 폴리프로필렌층의 단면을 사산화오스륨(OsO₄) 염색하여 전자현미경 사진을 관찰함으로써 확인할 수 있다. 그리고, 도 9에서는 바다 부분이 섬 부분보다 밝아지고 있지만 측정 방법, 조건에 따라서는, 바다 부분이 섬 부분보다 어둡게 보이는 경우도 있다. 어느 쪽이든, 바다 부분과 섬 부분을 판별할 수 있으면 해도 구조에서의 섬 부분의 면적의 비율은 측정 가능하다.

[0075] 폴리프로필렌층(11)의 해도 구조에 있어서, 섬 부분의 면적의 비율로서는, 특별히 제한되지 않지만, 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성을 높이는 관점에서는, 하한에 대해서는, 바람직하게는 약 5% 이상, 보다 바람직하게는 약 10% 이상, 더욱 바람직하게는 약 20% 이상, 더욱 바람직하게는 약 25% 이상을 들 수 있고, 상한에 대해서는, 바람직하게는 약 50% 이하, 보다 바람직하게는 약 40% 이하, 더욱 바람직하게는 약 35% 이하를 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 5~50% 정도, 5~40% 정도, 5~35% 정도, 10~50% 정도, 10~40% 정도, 10~35% 정도, 20~50% 정도, 20~40% 정도, 20~35% 정도, 25~50% 정도, 25~40% 정도, 25~35% 정도를 들 수 있다. 폴리프로필렌층(11)의 해도 구조에서의 섬 부분의 면적의 비율의 측정 방법은, 아래와 같다. 그리고, 섬 부분의 면적의 비율이 2% 이하인 경우, 실질적으로 해도 구조를 가지고 있지 않은 것으로 평가된다.

[0076] (해도 구조에서의 섬 부분의 면적의 비율 측정 방법)

[0077] 열경화성의 에폭시 수지 내에 금속 단자용 접착성 필름을 포매(包埋)하고 경화시킨다. 시판품의 회전식 마이크로톰(예를 들면, LEICA 제조 EM UC6)과, 유리 나이프를 이용하여 목적으로 하는 방향의 단면(TD에 따른 단면)을 제작한다. 포매 수지마다 사산화루테튬으로 하룻밤 염색한다. 염색하면, 수지가 팽창하여 단면 부근에서는 해도 구조를 확인할 수 없으므로, 팽창 부분을 마이크로톰으로 트리밍한다. 그리고, 1 μ m부터 2 μ m 정도 다이아몬드 나이프로 잘라 내어 단면을 관찰한다. 염색한 단면은, 전계 방출형 주사형 전자현미경(예를 들면, 히타치 하이테크놀로지스 제조 S-4800 TYPE1, 측정 조건: 3kV 20mA High WD6mm 검출기(Upper))로 관측하여 화상(배율은 10000배)을 취득한다. 다음으로, 화상을 이진화할 수 있는 화상 처리 소프트웨어(예를 들면, 미타니 쇼우지 제조 화상 해석 소프트웨어 WinROOF(Ver7.4))를 사용하고, 해당 화상에 대하여, 해도 구조의 섬 부분과 바다 부분을 이진화하여, 섬 부분이 차지하는 면적의 비율(섬 부분의 합계 면적/화상의 측정 범위의 면적)을 구한다. 구체적인 화상 처리의 조건에 대해서는, 예를 들면 실시예에 기재된 조건을 채용한다.

[0078] 폴리프로필렌층(11)의 단면을 전자현미경으로 관찰했을 때에 해도 구조가 관찰됨으로써, 금속 단자용 접착성 필름이 우수한 내열성을 유지하면서, 내한 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성도 향상된다.

[0079] 또한, 본 발명에 있어서, 폴리프로필렌층(11)은, 광각 X선 회절을 측정하면, 폴리프로필렌 결정의 회절도형으로부터 계산한 040면에 상당하는 피크의 강도에 대한 폴리프로필렌 결정의 110면에 상당하는 피크의 강도의 비(040면의 피크 강도/110면의 피크 강도)가, 0.5~1.5의 범위 내로 되는 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 폴리프로필렌층(11)은, 예를 들면 미연신 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다. 폴리프로필렌층(11)이 미연신 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있고, 연신 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있지 않은 것은, 폴리프로필렌층(11)을 상기의 X선 회절법으로 분석함으로써 확인할 수 있다. 구체적으로는, 미연신 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있는 폴리프로필렌층(11)의 광각 X선 회절을 측정하면, 폴리프로필렌 결정의 회절도형으로부터 계산한 040면에 상당하는 피크의 강도에 대한 폴리프로필렌 결정의 110면에 상당하는 피크의 강도의 비(040면의 피크 강도/110면의 피크 강도)가, 0.5~1.5의 범위 내로 되고, 연신 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있는 폴리프로필렌층은, 이 범위 외로 된다.

[0080] 그리고, 110면에 상당하는 피크는, 2 θ =14° 부근에 나타나고, 040면에 상당하는 피크는, 2 θ =17° 부근에 나타난다. 광각 X선 회절에 의한 측정 조건은, Soller/PCS(입사 평행 슬릿((slit)의 개구각): 5.0deg, IS 길이(길이 제한 슬릿의 길이): 10.0mm, PSA open(수광(受光) PSA의 개구각은 open), Soller(수광 평행 슬릿의 개구각): 5.0deg, 2 θ / θ : 2~40deg, 스텝은 0.04deg로 한다.

[0081] 또한, 본 발명에 있어서, 폴리프로필렌층(11)은, 폴리프로필렌층을 라만 분광법으로 분석한 경우에, 약 809cm⁻¹에 나타나는 결정성의 피크 강도의 높이 「A」와, 약 842cm⁻¹에 나타나는 비정성의 피크 강도의 높이 「B」의 비(A/B)가, 1.6 이하인 것이 바람직하다. 측정 조건은, 레이저 파장 633nm, 그레이팅 600gr/mm, 공초점 홀 100 μ m, 현미경 렌즈 10배, 노광 시간 15sec, 적산 회수 1회로 하고, 폴리프로필렌층(11)의 MD(Machine Direction)에 평행한 단면에 대하여, MD와 입사 레이저 편광면이 평행하게 되도록, 라만 스펙트럼을 측정한다. 또한,

710cm⁻¹과 925cm⁻¹을 연결한 직선을 베이스라인으로 하였다. 해석 조건은, 베이스라인 보정을 했을 때의, 809cm⁻¹과 842cm⁻¹에서의 피크 높이를, 피크 강도로서 산출한다. 그리고, 전술한 약 809cm⁻¹에 나타나는 결정성의 피크 강도의 높이 「A」란, 주쇄 CC 신축과 CH3 변각 진동의 콤비네이션 모드에 귀속되는 피크이다. 또한, 약 842cm⁻¹에 나타나는 비정성의 피크 강도의 높이 「B」란, CH3 변각 진동 모드에 귀속되는 피크이다. 이와 같은 폴리프로필렌층(11)은, 예를 들면 미연신 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다. 폴리프로필렌층(11)이 미연신 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있고, 연신 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있지 않은 것은, 폴리프로필렌층(11)을 상기의 라만 분광법으로 분석함으로써 확인할 수 있다. 구체적으로는, 폴리프로필렌층을 라만 분광법으로 분석한 경우에, 약 809cm⁻¹에 나타나는 결정성의 피크 강도의 높이 「A」와, 약 842cm⁻¹에 나타나는 비정성의 피크 강도의 높이 「B」의 비(A/B)가, 1.6 이하인 경우에, 폴리프로필렌층(11)이 미연신 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있다고 확인할 수 있다.

[0082] 본 발명에 있어서, 폴리프로필렌층(11)의 MD의 확인 방법은 다음과 같다. 폴리프로필렌층(11)의 길이 방향의 단면과, 해당 길이 방향의 단면과 평행한 방향으로부터 10℃씩 각도를 변경하고, 길이 방향의 단면과 수직인 방향까지의 각 단면(합계(10)의 단면)에 대하여, 각각 전자현미경으로 관찰하여 해도 구조를 확인한다. 다음으로, 각 단면에 있어서 각각, 개개의 섬의 형상을 관찰한다. 개개의 섬의 형상에 대하여, 폴리프로필렌층(11)의 두께 방향이란 수직 방향의 최좌측단과, 해당 수직 방향의 최우측단을 연결하는 직선 거리를 직경 y로 한다. 각 단면에 있어서, 섬 형상의 해당 직경 y가 큰 순서로 상위 20개의 직경 y의 평균을 산출한다. 섬 형상의 해당 직경 y의 평균이 가장 컸던 단면과 평행한 방향을 MD라고 판단한다.

[0083] 폴리프로필렌층(11)에 포함되는 폴리프로필렌으로서, 바람직하게는, 호모 폴리프로필렌, 폴리프로필렌의 블록 코폴리머(즉, 블록 폴리프로필렌이며, 예를 들면, 프로필렌과 에틸렌의 블록 코폴리머), 폴리프로필렌의 랜덤 코폴리머(즉, 랜덤 폴리프로필렌이며, 예를 들면, 프로필렌과 에틸렌의 랜덤 코폴리머) 등의 결정성 또는 비정성의 폴리프로필렌을 들 수 있다. 폴리프로필렌층(11)이 전술한 해도 구조로 되는 조성으로서, 예를 들면, 폴리프로필렌층(11)이 폴리프로필렌의 블록 코폴리머를 함유하는 조성, 폴리프로필렌의 블록 코폴리머와 폴리프로필렌의 랜덤 코폴리머를 함유하는 조성, 폴리프로필렌의 랜덤 코폴리머를 함유하는 조성, 호모 폴리프로필렌과 랜덤 폴리프로필렌과 폴리에틸렌 성분을 포함하는 조성 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리프로필렌층(11)은, 블록 폴리프로필렌 또는 랜덤 폴리프로필렌을 포함하고 있는 것이 보다 바람직하고, 블록 폴리프로필렌 또는 랜덤 폴리프로필렌에 의해 구성되어 있는 것이 더욱 바람직하다. 그리고, 블록 폴리프로필렌 및 랜덤 폴리프로필렌에 포함되는 프로필렌의 비율로서는, 각각, 바람직하게는 10~90 질량% 정도, 보다 바람직하게는 30~80 질량% 정도를 들 수 있다.

[0084] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)에 있어서, 폴리프로필렌층(11)은 1층만이어도 되고, 2층 이상이어도 된다. 또한, 폴리프로필렌층(11)에는, 동일 또는 상이한 폴리프로필렌에 의해 구성된 층이 연속하여 복수 적층되어 있고, 해당 복수 층이 폴리프로필렌층(11)을 구성하고 있어도 된다. 폴리프로필렌층(11)은, 블록 폴리프로필렌 또는 랜덤 폴리프로필렌에 의해 구성된 층을 포함하고 있는 것이 바람직하다.

[0085] 폴리프로필렌층(11)이 단일의 층에 의해 구성되어 있는 경우, 폴리프로필렌층(11)은, 랜덤 폴리프로필렌에 의해 구성된 층(랜덤 폴리프로필렌층)이거나, 블록 폴리프로필렌에 의해 구성된 층(블록 폴리프로필렌층)인 것이 바람직하다. 또한, 폴리프로필렌층(11)이 복수 층에 의해 구성되어 있는 경우의 태양으로서, 랜덤 폴리프로필렌층과 블록 폴리프로필렌층의 적층체, 랜덤 폴리프로필렌층과 랜덤 폴리프로필렌층의 적층체, 랜덤 폴리프로필렌층과, 블록 폴리프로필렌층과, 랜덤 폴리프로필렌층이 이 순서로 적층된 적층체 등이 바람직하다.

[0086] 그리고, 본 발명에 있어서, 폴리프로필렌에 의해 구성된 층이 연속하여 복수 적층되어 있는 경우에는, 이들 층을 합하여 폴리프로필렌층(11)이라고 한다. 마찬가지로, 산 변성 폴리프로필렌에 의해 구성된 층이 연속하여 복수 적층되어 있는 경우에는, 이들 층을 합하여 산 변성 폴리프로필렌층(12)이라고 한다.

[0087] 폴리프로필렌층(11)의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성을 높이는 관점에서는, 하한은, 바람직하게는 약 15μm 이상, 보다 바람직하게는 약 20μm 이상을 들 수 있고, 상한은, 바람직하게는 약 120μm 이하, 보다 바람직하게는 약 100μm 이하, 더욱 바람직하게는 약 80μm 이하, 더욱 바람직하게는 약 70μm 이하를 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 15~120μm 정도, 15~100μm 정도, 15~80μm 정도, 15~70μm 정도, 20~120μm 정도, 20~100μm 정도, 20~80μm 정도, 20~70μm 정도를 들 수 있다. 그리고, 메커니즘의 상세한 것은 명확하지 않지만, 산 변성 폴리프로필렌층의 두께가 지나치게 크면, 산 변성 폴리프로필렌층의 응집 파괴가 생기기 쉽고, 금속 단자용 접착성 필름의 밀착성이 저하되기 쉬워지는 경향이 있다.

- [0088] 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성을 높이는 관점에서는, 금속 단자용 접착성 필름(1)에 있어서, 폴리프로필렌층(11)이 금속 단자용 접착성 필름(1)의 두께의 약 40% 이상을 차지하는 것이 바람직하고, 약 45% 이상을 차지하는 것이 더욱 바람직하고, 상한으로서는, 폴리프로필렌층(11)이 금속 단자용 접착성 필름(1)의 두께의 약 85% 이하를 차지하는 것이 바람직하고, 약 80% 이하를 차지하는 것이 더욱 바람직하다. 금속 단자용 접착성 필름(1)의 두께에 차지하는 폴리프로필렌층(11)의 두께의 바람직한 범위로서는, 40~85% 정도, 40~80% 정도, 45~85% 정도, 45~80% 정도를 들 수 있다.
- [0089] 폴리프로필렌층(11)의 용해 피크 온도로서는, 금속 단자용 접착성 필름(1) 전체로서의 용해 피크 온도가 상기의 범위 내로 되면 특별히 제한되지 않지만, 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성을 높이는 관점에서는, 하한에 대해서는, 바람직하게는 약 120℃ 이상, 보다 바람직하게는 약 130℃ 이상, 더욱 바람직하게는 약 135℃ 이상을 들 수 있고, 상한에 대해서는, 예를 들면 165℃ 이하, 바람직하게는 약 160℃ 이하, 보다 바람직하게는 약 156℃ 이하, 더욱 바람직하게는 약 150℃ 이하, 특히 바람직하게는 148℃ 이하를 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 120~165℃ 정도, 120~160℃ 정도, 120~156℃ 정도, 120~150℃ 정도, 120~148℃ 정도, 130~165℃ 정도, 130~160℃ 정도, 130~156℃ 정도, 130~150℃ 정도, 130~148℃ 정도, 135~165℃ 정도, 135~160℃ 정도, 135~156℃ 정도, 135~150℃ 정도, 135~148℃ 정도를 들 수 있다. 그리고, 본 발명에 있어서, 폴리프로필렌층(11)의 용해 피크 온도는, 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여 측정된 값이며, 승온(昇溫) 속도를 10℃/min, 온도 측정 범위를 -50~200℃로 하고, 샘플 팬으로서 알루미늄 팬을 사용하여 측정된다.
- [0090] (산 변성 폴리프로필렌층(12))
- [0091] 본 발명에 있어서, 산 변성 폴리프로필렌층(12)은, 산 변성 폴리프로필렌에 의해 구성된 층이다. 산 변성 폴리프로필렌층(12)에 대해서도, 단면을 전자현미경으로 관찰했을 때 해도 구조가 관찰되는 것이 바람직하다. 그리고, 산 변성 폴리프로필렌층(12)에서의 해도 구조의 확인 방법은, 전술한 폴리프로필렌층(11)에서의 확인 방법과 동일하다.
- [0092] 본 발명에 있어서, 폴리프로필렌층(11) 및 산 변성 폴리프로필렌층(12) 중 적어도 한쪽에 대하여, 상기의 해도 구조가 관찰되는 것인 경우, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)은, 단면을 전자현미경으로 관찰했을 때 해도 구조가 관찰되는 층을 포함하고 있다.
- [0093] 산 변성 폴리프로필렌층(12)의 해도 구조에 있어서, 섬 부분의 면적의 비율로서는, 특별히 제한되지 않지만, 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성을 높이는 관점에서는, 바람직하게는 10~50% 정도, 보다 바람직하게는 15~40% 정도, 더욱 바람직하게는 20~40% 정도를 들 수 있다. 산 변성 폴리프로필렌층(12)의 해도 구조에서의 섬 부분의 면적의 비율의 측정 방법은, 측정 대상을 산 변성 폴리프로필렌층(12)으로 하는 것 이외는, 전술한 폴리프로필렌층(11)에서의 측정 방법과 동일하다. 그리고, 섬 부분의 면적의 비율이 2% 이하인 경우, 실질적으로 해도 구조를 가지고 있지 않은 것으로 평가된다.
- [0094] 산 변성 폴리프로필렌으로서, 산 변성된 폴리프로필렌이라면 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 불포화 카르보산 또는 그의 무수물로 그래프트 변성된 폴리프로필렌을 들 수 있다. 산 변성에 사용되는 불포화 카르보산 또는 그의 무수물로서는, 예를 들면 말레산, 아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 무수 말레산, 무수 이타콘산 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 무수 말레산이 바람직하다.
- [0095] 산 변성되는 폴리프로필렌으로서, 바람직하게는, 호호 폴리프로필렌, 폴리프로필렌의 블록 코폴리머(즉 블록 폴리프로필렌이며, 예를 들면, 프로필렌과 에틸렌의 블록 코폴리머), 폴리프로필렌의 랜덤 코폴리머(즉 랜덤 폴리프로필렌이며, 예를 들면, 프로필렌과 에틸렌의 랜덤 코폴리머) 등의 결정성 또는 비정성의 폴리프로필렌을 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리프로필렌의 블록 코폴리머 또는 폴리프로필렌의 랜덤 코폴리머를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 그리고, 산 변성되는 폴리프로필렌이 랜덤 폴리프로필렌일 경우, 산 변성 폴리프로필렌은, 랜덤 베이스의 산 변성 폴리프로필렌(랜덤 폴리프로필렌을 골격으로 하는 산 변성 폴리프로필렌)으로 된다. 마찬가지로, 산 변성되는 폴리프로필렌이 블록 폴리프로필렌일 경우, 산 변성 폴리프로필렌은, 블록 베이스의 산 변성 폴리프로필렌(블록 폴리프로필렌을 골격으로 하는 산 변성 폴리프로필렌)으로 된다.
- [0096] 금속 단자용 접착성 필름을 적외 분광법으로 분석하면, 무수 말레산에 유래하는 피크가 검출되는 것이 바람직하다. 예를 들면, 적외 분광법에 의해 무수 말레산 변성 폴리프로필렌을 측정하면, 파수 1760cm⁻¹ 부근과 파수 1780cm⁻¹ 부근에 무수 말레산 유래의 피크가 검출된다. 예를 들면, 산 변성 폴리프로필렌층(12)이 산 변성 폴리프로필렌에 의해 구성된 층인 경우, 적외 분광법에 의해 무수 말레산 변성 폴리프로필렌을 측정하면, 파수

1760cm⁻¹ 부근과 파수 1780cm⁻¹ 부근에 무수 말레산 유래의 피크가 검출된다. 그리고, 산 변성 폴리프로필렌층(12)이 산 변성 폴리프로필렌에 의해 구성된 층인 것은, 적외 분광법, 가스 크로마토그래피 질량 분석법 등에 의해 분석 가능하며, 분석 방법은 특별히 상관없다. 다만, 산 변성도가 낮으면 피크가 작아져 검출되지 않는 경우가 있다. 그 경우는 핵자기 공명 분광법에 의해 분석 가능하다.

- [0097] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)에 있어서, 산 변성 폴리프로필렌층(12)은 1층만이어도 되고, 2층 이상이어도 된다. 또한, 산 변성 폴리프로필렌층(12)에는, 동일 또는 상이한 산 변성 폴리프로필렌에 의해 구성된 층이 연속하여 복수 적층되어 있고, 해당 복수 층이 산 변성 폴리프로필렌층(12)을 구성하고 있어도 된다.
- [0098] 산 변성 폴리프로필렌층(12)의 바람직한 태양으로서는, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌에 의해 구성된 층을 들 수 있다.
- [0099] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름에 있어서, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)은 특히, 랜덤 베이스의 산 변성 폴리프로필렌층(12)과, 랜덤 폴리프로필렌층(11)과, 랜덤 베이스의 산 변성 폴리프로필렌층(12)이 이 순서로 적층된 적층 구성을 가지고 있는 것이 바람직하다.
- [0100] 산 변성 폴리프로필렌층(12)의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성을 높이는 관점에서는, 하한은, 바람직하게는 약 10 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 약 15 μ m 이상을 들 수 있고, 상한은, 바람직하게는 약 50 μ m 이하, 보다 바람직하게는 약 45 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 약 35 μ m 이하를 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 10~50 μ m 정도, 10~45 μ m 정도, 10~35 μ m 정도, 15~50 μ m 정도, 15~45 μ m 정도, 15~35 μ m 정도를 들 수 있다.
- [0101] 산 변성 폴리프로필렌층(12)의 용해 피크 온도로서는 특별히 제한되지 않지만, 전해액에 접촉한 경우의 금속 단자와의 밀착성을 높이는 관점에서는, 하한에 대해서는, 바람직하게는 약 120 $^{\circ}$ C 이상, 보다 바람직하게는 약 130 $^{\circ}$ C 이상, 더욱 바람직하게는 약 135 $^{\circ}$ C 이상을 들 수 있고, 상한에 대해서는, 예를 들면 165 $^{\circ}$ C 이하, 바람직하게는 약 160 $^{\circ}$ C 이하, 보다 바람직하게는 약 156 $^{\circ}$ C 이하, 더욱 바람직하게는 약 150 $^{\circ}$ C 이하, 특히 바람직하게는 148 $^{\circ}$ C 이하를 들 수 있고, 바람직한 범위로서는, 120~165 $^{\circ}$ C 정도, 120~160 $^{\circ}$ C 정도, 120~156 $^{\circ}$ C 정도, 120~150 $^{\circ}$ C 정도, 120~148 $^{\circ}$ C 정도, 130~165 $^{\circ}$ C 정도, 130~160 $^{\circ}$ C 정도, 130~156 $^{\circ}$ C 정도, 130~150 $^{\circ}$ C 정도, 130~148 $^{\circ}$ C 정도, 135~165 $^{\circ}$ C 정도, 135~160 $^{\circ}$ C 정도, 135~156 $^{\circ}$ C 정도, 135~150 $^{\circ}$ C 정도, 135~148 $^{\circ}$ C 정도를 들 수 있다. 그리고, 본 발명에 있어서, 산 변성 폴리프로필렌층(12)의 용해 피크 온도는, 폴리프로필렌층(11)의 용해 피크 온도의 측정 방법과 동일하게 하여 측정된 값이다.
- [0102] 금속 단자용 접착성 필름의 히트 실링 시의 찌그러짐을 억제하면서, 실링 강도를 향상시키는 관점에서, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)에 있어서, 폴리프로필렌층(11)의 연화점과 산 변성 폴리프로필렌층(12)의 연화점의 차의 절대값으로서, 상한은, 바람직하게는 약 40 $^{\circ}$ C 이하, 보다 바람직하게는 약 30 $^{\circ}$ C 이하, 더욱 바람직하게는 약 20 $^{\circ}$ C 이하를 들 수 있고, 하한은, 바람직하게는 약 0 $^{\circ}$ C 이상, 보다 바람직하게는 약 5 $^{\circ}$ C 이상, 더욱 바람직하게는 약 10 $^{\circ}$ C 이상을 들 수 있다. 폴리프로필렌층(11) 및 산 변성 폴리프로필렌층(12)의 연화점은, 다음과 같이 하여 측정된 값이다.
- [0103] (연화점의 측정 방법)
- [0104] 주사형 열현미경(Anasys사 제조의 NanoTA)을 사용하고, 썬더 프로브의 캔틸레버의 모델은 EX-AN2-200, 승온 속도 5 $^{\circ}$ C/s의 조건으로 측정된 값이다. 또한, 연화점은 피크 톱 온도로 하였다.
- [0105] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 필요에 따라, 활제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 광 안정제 등의 각종 첨가제를 포함해도 된다. 그리고, 첨가제의 종류, 함유량 등에 따라서는, 금속 단자용 접착성 필름(1)이 변색하는 경우도 있다.
- [0106] 금속 단자용 접착성 필름(1) 전체에 포함되어 있는 활제의 함유량으로서, 바람직하게는 0~2000ppm 정도를 들 수 있다.
- [0107] (활제량의 측정)
- [0108] 금속 단자용 접착성 필름(1) 전체에 포함되어 있는 활제의 함유량은, 가스 크로마토그래피 질량 분석계(GC-MS)를 이용하여 측정된 값이다. 구체적으로는, 비등 환류시킨 메탄올 중에서, 금속 단자용 접착성 필름 내의 첨가제를 메탄올 중에 추출하고, 얻어진 메탄올 추출액을, GC-MS로 분석하여, 금속 단자용 접착성 필름 전체적으로 포함되는 활제량을 측정한다.

[0109] 활제로서는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 아미드계 활제를 들 수 있다. 아미드계 활제의 구체예로서는, 예를 들면 포화 지방산 아미드, 불포화 지방산 아미드, 치환 아미드, 메틸올 아미드, 포화 지방산 비스아미드, 불포화 지방산 비스아미드, 지방산 에스테르 아미드, 방향족 비스아미드 등을 들 수 있다. 포화 지방산 아미드의 구체예로서는, 라우린산 아미드, 팔미트산 아미드, 스테아르산 아미드, 베헨산 아미드, 하이드록시스테아르산 아미드 등을 들 수 있다. 불포화 지방산 아미드의 구체예로서는, 올레산 아미드, 에루크산 아미드 등을 들 수 있다. 치환 아미드의 구체예로서는, N-올레일팔미트산 아미드, N-스테아릴스테아르산 아미드, N-스테아릴올레산 아미드, N-올레일스테아르산 아미드, N-스테아릴에루크산 아미드 등을 들 수 있다. 또한, 메틸올 아미드의 구체예로서는, 메틸올스테아르산 아미드 등을 들 수 있다. 포화 지방산 비스아미드의 구체예로서는, 메틸렌비스스테아르산 아미드, 에틸렌비스카프르산 아미드, 에틸렌비스라우린산 아미드, 에틸렌비스스테아르산 아미드, 에틸렌비스하이드록시스테아르산 아미드, 에틸렌비스베헨산 아미드, 헥사메틸렌비스스테아르산 아미드, 헥사메틸렌비스베헨산 아미드, 헥사메틸렌하이드록시스테아르산 아미드, N,N'-디스테아릴아디프산 아미드, N,N'-디스테아릴세바스산 아미드 등을 들 수 있다. 불포화 지방산 비스아미드의 구체예로서는, 에틸렌비스올레산 아미드, 에틸렌비스에루크산 아미드, 헥사메틸렌비스올레산 아미드, N,N'-디올레일아디프산 아미드, N,N'-디올레일세바스산 아미드 등을 들 수 있다. 지방산 에스테르 아미드의 구체예로서는, 스테아르아미드에틸스테아레이트 등을 들 수 있다. 또한, 방향족 비스아미드의 구체예로서는, m-크실릴렌비스스테아르산 아미드, m-크실릴렌비스하이드록시스테아르산 아미드, N,N'-디스테아릴이소프탈산 아미드 등을 들 수 있다. 활제는 1종류 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0110] 또한, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 필요에 따라 충전제를 포함해도 된다. 금속 단자용 접착성 필름(1)이 충전제를 포함하는 것에 의해, 충전제가 스페이서(Spacer)로서 기능하므로, 금속 단자(2)와 포장 재료(3)의 배리어층(33) 사이의 단락을 한층 더 효과적으로 억제하는 것이 가능해진다. 충전제의 입경(粒徑)으로서는, 0.1~35 μm 정도, 바람직하게는 5.0~30 μm 정도, 더욱 바람직하게는 10~25 μm 정도의 범위를 들 수 있다. 또한, 금속 단자용 접착성 필름(1)에 충전제를 첨가하는 경우, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)에 포함되는 것이 바람직하고, 충전제의 함유량으로서, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)을 형성하는 수지 성분 100 질량부에 대하여, 각각, 5~30 질량부 정도, 보다 바람직하게는 10~20 질량부 정도를 들 수 있다.

[0111] 충전제로서는, 무기계, 유기계 어느 쪽이라도 이용할 수 있다. 무기계 충전제로서는, 예를 들면 탄소(카본, 그래파이트), 실리카, 산화알루미늄, 티탄산바륨, 산화철, 실리콘 카바이드, 산화지르코늄, 규산지르코늄, 산화마그네슘, 산화티탄, 알루미늄산칼슘, 수산화칼슘, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘 등을 들 수 있다. 또한, 유기계 충전제로서는, 예를 들면 불소 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 벤조구아나민·포름알데히드 축합물, 멜라민·포름알데히드 축합물, 폴리메타크릴산메틸 가교물, 폴리에틸렌 가교물 등을 들 수 있다. 형상의 안정성, 강성, 내용물 내성의 점에서, 산화알루미늄, 실리카, 불소 수지, 아크릴 수지, 벤조구아나민·포름알데히드 축합물이 바람직하고, 특히 이 중에서도 구상(球狀)의 산화알루미늄, 실리카가 보다 바람직하다. 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)을 형성하는 수지 성분으로의 충전제의 혼합 방법으로서, 미리 벤버리 믹서 등으로 양자를 멜트 블렌드하고, 마스터배치(master batch)화한 것을 소정의 혼합비로 하는 방법, 수지 성분과의 직접 혼합 방법 등을 채용할 수 있다.

[0112] 또한, 금속 단자용 접착성 필름(1)은 각각, 필요에 따라 안료를 포함해도 된다. 안료로서는, 무기계의 각종 안료를 사용할 수 있다. 안료의 구체예로서는, 상기 충전제에서 예시한 탄소(카본, 그래파이트)나, 산화티탄 등을 바람직하게 예시할 수 있다. 탄소(카본, 그래파이트)는, 일반적으로 전지의 내부에 사용되고 있는 재료이며, 전해액에 대한 용출의 우려가 없다. 또한, 착색 효과가 크고 접착성을 저해하지 않을 정도의 첨가량으로 충분한 착색 효과를 얻을 수 있고, 또한 열로 용융되는 일이 없어, 첨가한 수지의 겉보기 용융 점도를 높게 할 수 있다. 또한, 열접착 시(실링 시)에 가압부가 얇게 되는 것을 방지하여, 실링 강도의 저하를 방지할 수 있다.

[0113] 금속 단자용 접착성 필름(1)에 안료를 첨가하는 경우, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)에 포함되는 것이 바람직하고, 그 첨가량으로서, 예를 들면, 입경이 약 0.03 μm 의 카본블랙을 사용한 경우, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)을 형성하는 수지 성분 100 질량부에 대하여, 각각, 0.05~0.3 질량부 정도, 바람직하게는 0.1~0.2 질량부 정도를 들 수 있다. 금속 단자용 접착성 필름(1)에 안료를 첨가하는 것에 의해, 금속 단자용 접착성 필름(1)의 유무를 센서로 검지 가능한 것, 또는 육안으로 검사 가능한 것으로 할 수 있다. 그리고, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)이, 폴리프로필렌층(11) 및 산 변성 폴리프로필렌층(12)을 가지는 경우로서, 충전제와 안료를 첨가하는 경우, 1개의 층에 충전제와 안료를 첨가해도 되지만, 금속 단자용 접착성 필름(1)의 열용착성을 저해하지 않는 관점에서는, 충전제 및 안료는, 예를 들면 폴리프로필렌층(11) 및 산 변성 폴리프로필렌층(12)으로 나누어 첨가하는 것이 바람직하다.

- [0114] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)을 준비함으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)이, 적어도 1층의 폴리프로필렌층과, 적어도 1층의 산 변성 폴리프로필렌층을 가지는 경우라면, 이들 층을 적층함으로써 제조할 수 있다. 적어도 1층의 폴리프로필렌층과, 적어도 1층의 산 변성 폴리프로필렌층의 적층 방법으로서, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 서멀 라미네이트법, 샌드위치 라미네이트법, 압출 라미네이트법등을 이용하여 행할 수 있다.
- [0115] [지지 부재]
- [0116] 도시를 생략하지만, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)에 더하여, 또한 지지 부재를 가지고 있어도 된다. 지지 부재는, 금속 단자용 접착성 필름(1)의 지지체로서 기능하는 층이다.
- [0117] 지지 부재로서는 예를 들면 섬유질 시트를 들 수 있다. 또한, 섬유질 시트로서는, 부직포, 메쉬, 직물 등을 들 수 있다. 섬유질 시트는 1종류 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0118] 부직포를 형성하는 섬유로서는 특별히 제한되지 않고, 셀룰로오스, 양모, 견, 면, 마 등의 천연 섬유나, 유리 섬유, 탄소 섬유, 암석 섬유, 나아가 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르계 수지(액정 폴리머), 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리메틸렌텐, 폴리아틸레이트, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리술폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리페닐렌설파이드 등의 내열성 합성 수지를 섬유화한 화학 섬유 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 내열성이 높고, 전해액성이 높은 폴리아틸레이트가 바람직하다.
- [0119] 섬유질 시트는, 섬유 직경이 1.9~18.2 μm 의 범위 내에 있는 섬유에 의해 형성되어 있는 것이 바람직하다. 섬유질 시트는, 단일의 섬유 직경을 가지는 섬유에 의해 형성되고 있어도 되고, 복수 종류의 섬유 직경을 가지는 섬유의 혼합물이어도 된다.
- [0120] 지지 부재의 두께에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는 20~80 μm 정도, 보다 바람직하게는 35~70 μm 정도를 들 수 있다. 지지 부재가 섬유질 시트에 의해 형성되어 있는 경우, 지지 부재의 단위 면적당 중량으로서, 바람직하게는 5~30g/m² 정도, 보다 바람직하게는 10~20g/m² 정도를 들 수 있다.
- [0121] 지지 부재를 사용하는 경우, 지지 부재와, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)을 적층함으로써, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)을 제조할 수 있다. 예를 들면, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)을 구성하는 수지가 용융된 상태에서, 지지 부재와 적층함으로써, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)과 지지 부재를 밀착시킬 수 있다. 지지 부재가 섬유질 시트인 경우에는, 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층(10)을 구성하는 수지가 용융된 상태에서, 지지 부재에 함침시킬 수도 있다.
- [0122] 금속 단자용 접착성 필름(1)을 금속 단자(2)와 포장 재료(3) 사이에 개재시키는 방법으로서, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 도 1~3에 나타난 바와 같이, 금속 단자(2)가 포장 재료(3)에 의해 협지되는 부분에 있어서, 금속 단자(2)에 금속 단자용 접착성 필름(1)을 감아도 된다. 또한, 도시를 생략하지만, 금속 단자(2)가 포장 재료(3)에 의해 협지되는 부분에 있어서, 금속 단자용 접착성 필름(1)이 2개의 금속 단자(2)를 횡단하게 하여, 금속 단자(2)의 양면측에 배치해도 된다.
- [0123] [금속 단자(2)]
- [0124] 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 금속 단자(2)와 포장 재료(3) 사이에 개재시켜 사용된다. 금속 단자(2)(탭)는, 전지 소자(4)의 전극(양극 또는 음극)에 전기적으로 접속되는 부재이며, 금속 재료에 의해 구성되어 있다. 금속 단자(2)를 구성하는 금속 재료로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 알루미늄, 니켈, 구리 등을 들 수 있다. 예를 들면, 리튬 이온 전지의 양극에 접속되는 금속 단자(2)는, 통상, 알루미늄 등에 의해 구성되어 있다. 또한, 리튬 이온 전지의 음극에 접속되는 금속 단자는, 통상 구리, 니켈 등에 의해 구성되어 있다.
- [0125] 금속 단자(2)의 표면은, 내전해액성을 높이는 관점에서, 화성(化成) 처리가 행해져 있는 것이 바람직하다. 예를 들면, 금속 단자(2)가 알루미늄에 의해 형성되어 있는 경우, 화성 처리의 구체예로서는, 인산염, 크롬산염, 불화물, 트리아진티올 화합물 등의 내산성 피막을 형성하는 공지의 방법을 들 수 있다. 내산성 피막을 형성하는 방법 중에서도, 페놀 수지, 불화크롬(III) 화합물, 인산의 세 성분으로 구성된 것을 사용하는 인산 크로메이트 처리가 호적하다.
- [0126] 금속 단자(2)의 크기는, 사용되는 전지의 크기 등에 따라서 적절히 설정하면 된다. 금속 단자(2)의 두께로서는, 바람직하게는 50~1000 μm 정도, 보다 바람직하게는 70~800 μm 정도를 들 수 있다. 또한, 금속 단자(2)의 길이로서는, 바람직하게는 1~200mm 정도, 보다 바람직하게는 3~150mm 정도를 들 수 있다. 또한, 금속 단자(2)의 폭

으로서는, 바람직하게는 1~200mm 정도, 보다 바람직하게는 3~150mm 정도를 들 수 있다.

[0127] [접착성 필름 부착 금속 단자]

[0128] 본 발명의 접착성 필름 부착 금속 단자는, 금속 단자(2)와, 금속 단자(2)의 일부를 피복하고 있는 금속 단자용 접착성 필름(1)을 구비한다. 상기한 바와 같이, 금속 단자용 접착성 필름은, 금속 단자(2)와 포장 재료(3) 사이에 개재시켜 사용된다. 본 발명의 접착성 필름 부착 금속 단자에 있어서는, 미리 금속 단자(2)의 일부가 금속 단자용 접착성 필름(1)으로 피복되어 있다. 금속 단자(2)를 금속 단자용 접착성 필름(1)으로 피복하는 부분은, 금속 단자(2)가 포장 재료(3)에 의해 협지되는 부분에 대응하는 위치로 한다. 금속 단자용 접착성 필름(1)은, 금속 단자(2)에 감겨 있는 것이 바람직하다.

[0129] [포장 재료(3)]

[0130] 포장 재료(3)로서는, 적어도, 기재층(31), 배리어층(33), 및 열융착성 수지층(34)을 이 순서로 가지는 적층 시트로 이루어지는 적층 구조를 가지는 것을 들 수 있다. 도 6에, 포장 재료(3)의 단면 구조의 일례로서, 기재층(31), 접착제층(32), 배리어층(33), 접착층(35), 및 열융착성 수지층(34)이 이 순서로 적층되어 있는 태양에 대하여 나타낸다. 접착제층(32)은, 기재층(31)과 배리어층(33)의 밀착성을 높이는 것 등을 목적으로 하여, 필요에 따라 설치되는 층이다. 또한, 접착층(35)은, 배리어층(33)과 열융착성 수지층(34)의 밀착성을 높이는 것 등을 목적으로 하여, 필요에 따라 설치되는 층이다.

[0131] 포장 재료(3)에 있어서는, 기재층(31)이 최외층층이 되고, 열융착성 수지층(34)이 최내층이 된다. 전지의 조립 시에, 전지 소자(4)의 주위 에지에 위치하는 열융착성 수지층(34)끼리를 접면(接面)시켜 열융착함으로써 전지 소자(4)가 밀봉되고, 전지 소자(4)가 봉지된다. 그리고, 도 1~3에는, 엠보스 성형 등에 의해 형성된 엠보스 타입의 포장 재료(3)를 사용한 경우의 전지(40)를 도시하고 있지만, 포장 재료(3)는 성형되어 있지 않은 파우치 타입이어도 된다. 그리고, 파우치 타입에는, 삼방 씰(seal), 사방 씰, 필로우(pillow) 타입 등이 존재하지만, 어느 타입이라도 된다.

[0132] [기재층(31)]

[0133] 포장 재료(3)에 있어서, 기재층(31)은, 포장 재료의 기재로서 기능하는 층이며, 최외층층을 형성하는 층이다.

[0134] 기재층(31)을 형성하는 소재에 대해서는, 절연성을 구비하는 것인 것을 한도로서 특별히 제한되는 것은 아니다. 기재층(31)을 형성하는 소재로서는, 예를 들면 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리올레핀, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 불소 수지, 폴리우레탄, 규소 수지, 페놀 수지, 폴리에테르이미드, 폴리이미드, 및 이들의 혼합물이나 공중합물 등을 들 수 있다.

[0135] 기재층(31)의 두께에 대해서는, 예를 들면 10~50 μ m 정도, 바람직하게는 15~30 μ m 정도를 들 수 있다.

[0136] [접착제층(32)]

[0137] 포장 재료(3)에 있어서, 접착제층(32)은, 기재층(31)에 밀착성을 부여시키기 위하여, 기재층(31) 위에 필요에 따라 배치되는 층이다. 즉, 접착제층(32)은, 기재층(31)과 배리어층(33) 사이에 필요에 따라 설치된다.

[0138] 접착제층(32)은, 기재층(31)과 배리어층(33)을 접착 가능한 접착제에 의해 형성된다. 접착제층(32)의 형성에 사용되는 접착제는 2액 경화형 접착제여도 되고, 또는 1액 경화형 접착제여도 된다. 또한, 접착제층(32)의 형성에 사용되는 접착제에 대해서도, 특별히 제한되지 않고, 화학 반응형, 용제 휘발형, 열융용형, 열압형(熱壓型) 등 어느 것이라도 된다.

[0139] 접착제층(32)의 두께에 대해서는, 예를 들면 2~50 μ m 정도, 바람직하게는 3~25 μ m 정도를 들 수 있다.

[0140] [배리어층(33)]

[0141] 포장 재료에 있어서, 배리어층(33)은, 전지용 포장 재료의 강도 향상 외에, 전지 내부에 수증기, 산소, 광 등이 침입하는 것을 방지하는 기능을 가지는 층이다. 배리어층(33)을 구성하는 금속으로서, 구체적으로는, 알루미늄, 스테인레스, 티탄 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알루미늄을 들 수 있다. 배리어층(33)은, 예를 들면 금속 박이나 금속 증착막, 무기 산화물 증착막, 탄소 함유 무기 산화물 증착막, 이들 증착막을 설치한 필름 등에 의해 형성할 수 있고, 금속박에 의해 형성하는 것이 바람직하고, 알루미늄 합금박에 의해 형성하는 것이 더욱 바람직하다. 전지용 포장 재료의 제조 시에, 배리어층(33)에 주름이나 핀홀(pinhole)이 발생하는 것을 방지하는 관점에서는, 배리어층은, 예를 들면 소둔 처리가 완료된 알루미늄(JIS H4160:1994 A8021H-0, JIS H4160:1994

A8079H-0, JIS H4000:2014 A8021P-0, JIS H4000:2014 A8079P-0) 등 연질 알루미늄 합금박에 의해 형성하는 것이 보다 바람직하다.

- [0142] 배리어층(33) 중 적어도 한쪽의 표면에는, 내부성(耐腐性) 피막이 설치되어 있어도 된다.
- [0143] 배리어층(33)의 두께는, 수증기 등의 배리어층으로서의 기능을 발휘하면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 10~50 μm 정도, 바람직하게는 10~40 μm 정도로 할 수 있다.
- [0144] [접착층(35)]
- [0145] 포장 재료(3)에 있어서, 접착층(35)은, 열융착성 수지층(34)을 견고하게 접착시키기 위하여, 배리어층(33)과 열융착성 수지층(34) 사이에, 필요에 따라 설치되는 층이다.
- [0146] 접착층(35)은, 배리어층(33)과 열융착성 수지층(34)을 접착 가능한 접착제에 의해 형성된다. 접착층의 형성에 사용되는 접착제의 조성에 대해서는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 산 변성 폴리올레핀을 포함하는 수지 조성물을 들 수 있다. 산 변성 폴리올레핀으로서, 예를 들면 산 변성 폴리프로필렌층(12)에서 기재한 것과 동일한 것을 예시할 수 있다. 또한, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌 등이, 불포화 카르본산 또는 그의 무수물(예를 들면, 산 변성 폴리프로필렌층(12)에서 예시한 것)로 산 변성된 것도 예시할 수 있다.
- [0147] 접착층(35)의 두께에 대해서는, 예를 들면 1~40 μm 정도, 바람직하게는 2~30 μm 정도를 들 수 있다.
- [0148] [열융착성 수지층(34)]
- [0149] 포장 재료(3)에 있어서, 열융착성 수지층(34)은 최내층에 해당하고, 전지의 조립 시에 열융착성 수지층끼리가 열융착하여 전지 소자를 밀봉하는 층이다.
- [0150] 열융착성 수지층(34)에 사용되는 수지 성분에 대해서는, 열융착 가능한 것을 한도로서 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 폴리올레핀, 산 변성 폴리올레핀을 들 수 있다.
- [0151] 상기 폴리올레핀으로서, 폴리프로필렌층(11)에서 예시한 것과 동일한 것이나, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌 등을 들 수 있다. 또한, 산 변성 폴리올레핀으로서, 접착층(35)에서 기재한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0152] 또한, 열융착성 수지층(34)의 두께로서는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 2~2000 μm 정도, 보다 바람직하게는 5~1000 μm 정도, 더욱 바람직하게는 10~500 μm 정도를 들 수 있다.
- [0153] 2. 전지(40)
- [0154] 본 발명의 전지(40)는 적어도, 양극, 음극, 및 전해질을 구비한 전지 소자(4)와, 상기 전지 소자(4)를 봉지하는 포장 재료(3)와, 양극 및 음극의 각각에 전기적으로 접속되고, 포장 재료(3)의 외측으로 돌출된 금속 단자(2)를 구비하고 있다. 본 발명의 전지(40)에 있어서는, 금속 단자(2)와 포장 재료(3) 사이에, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)이 개재되는 것을 특징으로 한다.
- [0155] 구체적으로는, 적어도 양극, 음극, 및 전해질을 구비한 전지 소자(4)를, 포장 재료(3)로, 양극 및 음극의 각각에 접속된 금속 단자(2)가 외측으로 돌출시킨 상태에서, 본 발명의 금속 단자용 접착성 필름(1)을 금속 단자(2)와 열융착성 수지층(34) 사이에 개재시켜, 전지 소자(4)의 주위 에지에 포장 재료의 플랜지부(열융착성 수지층(34)끼리가 접촉하는 영역이며, 포장 재료의 주위 에지부(3a))를 형성할 수 있도록 하여 피복하고, 플랜지부의 열융착성 수지층(34)끼리를 히트 실링하여 밀봉시킴으로써, 포장 재료(3)를 사용한 전지(40)가 제공된다. 그리고, 포장 재료(3)를 사용하여 전지 소자(4)를 수용할 경우, 포장 재료(3)의 열융착성 수지층(34)이 내측(전지 소자(4)와 접하는 면)으로 되도록 하여 사용된다.
- [0156] 본 발명의 전지는, 일차전지, 이차전지 중 어느 것이어도 되지만, 바람직하게는 이차전지이다. 이차전지의 종류에 대해서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 납축 전지, 니켈·수소 축전지, 니켈·카드뮴 축전지, 니켈·철 축전지, 니켈·아연 축전지, 산화은·아연 축전지, 금속 공기 전지, 다가 양이온 전지, 콘덴서, 커패시터 등을 들 수 있다. 이들 이차전지 중에서도, 바람직하게는, 리튬 이온 전지 및 리튬 이온 폴리머 전지를 들 수 있다.
- [0157] 그리고, 전지를 구성하고 있는 포장 재료, 금속 단자, 및 금속 단자용 접착성 필름의, 포장 재료와 금속 단자용 접착성 필름과 금속 단자가 적층되어 있는 부분의 두께를 측정할 경우, 포장 재료의 바람직한 두께로서는 10~

65 μ m 정도를 들 수 있고, 금속 단자의 두께로서는 50~1000 μ m 정도를 들 수 있고, 금속 단자용 접착성 필름이 바람직한 두께로서는 30~80 μ m 정도를 들 수 있고, 포장 재료가 바람직한 두께와 금속 단자용 접착성 필름이 바람직한 두께의 합계로서는, 40~145 μ m 정도를 들 수 있다.

[0158] <실시예>

[0159] 이하에 실시예 및 비교예를 제시하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명은 실시예에 한정되는 것은 아니다. 그리고, 이하의 용해 피크 온도의 측정에서는, 측정값의 소수점 첫째자리를 반올림하였다. 또한, 이하의 전해액 침지 후의 실링 강도의 측정, 열수축률의 측정, 금속 단자용 접착성 필름 두께 잔존율의 측정, 표면 거칠기(산술평균 거칠기 Ra)의 측정, 및 해도 구조에서의 섬 부분의 면적의 비율 측정에서는, 각각, 측정값의 소수점 둘째자리를 반올림하였다.

[0160] 실시예 및 비교예에 있어서, 용해 피크 온도의 측정, 열수축률의 측정, 전해액 침지 후의 실링 강도의 측정, 두께 잔존율의 측정, 내전해액성 및 해도 구조에서의 섬 부분의 면적의 비율 측정 평가는, 다음과 같이 하여 행하였다. 각각의 결과는 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0161] (용해 피크 온도의 측정)

[0162] 시차 주사 열량계(DSC)를 이용하여 금속 단자용 접착성 필름을 측정하였다. 장치로서는, 시마즈 세이사쿠쇼의 「DSC-60 Plus」를 이용하였다. 또한, 측정 조건은, 승온 속도를 10 $^{\circ}$ C/min, 온도 측정 범위를 -50~200 $^{\circ}$ C로 하고, 샘플 팬으로서 알루미늄 팬을 사용하였다.

[0163] (열수축률의 측정)

[0164] 금속 단자용 접착성 필름을 길이 50mm(MD) \times 폭 4mm(TD)의 사이즈로 잘라내어 시험편으로 하였다. 다음으로, 쇠자로 시험편의 길이 M(mm)을 측정하였다. 다음으로, 시험편의 길이 방향의 단부(약 1mm)를 금망에 테이프로 고정하고, 시험편을 금망으로부터 매단 상태로 하였다. 이 상태에서, 190 $^{\circ}$ C로 가열된 오븐 내에 120초 둔 후, 시험편을 금망마다 취출하여, 실온(25 $^{\circ}$ C) 환경에서 자체 냉각하였다. 다음으로, 실온까지 자체 냉각한 시험편의 길이 N(mm)을 쇠자로 측정하였다. 하기의 식에 의해, 금속 단자용 접착성 필름의 열수축률을 산출하였다.

[0165] 열수축률(%)=(1-(길이 N/길이 M)) \times 100

[0166] (내전해액성의 평가)

[0167] 금속 단자용 접착성 필름을 15mm(MD) \times 100mm(TD)의 사이즈로 잘라내어 시험편으로 하였다. 다음으로, 시험편을 전해액(1M LiPF₆의 용액(에틸렌카보네이트:디메틸카보네이트:디에틸카보네이트=1:1:1, 부피비)에 침지하고, 85 $^{\circ}$ C의 오븐 내에서 24시간 보관하였다. 다음으로, 시험편을 취출하고, 물로 세정한 후, 시험편을 육안으로 관찰하였다. 시험편의 층간이 박리되어 있지 않은 경우를 「A」로 하고, 시험편의 층간이 박리되어 있던 경우를 「C」로 하였다.

[0168] (전해액 침지 후의 실링 강도의 측정)

[0169] 금속 단자용 접착성 필름(1)을 길이 50mm(MD) \times 폭 10mm(TD)의 사이즈로 잘라내었다. 또한, 금속 단자(2)(알루미늄판, 길이 60mm, 폭 22.5mm, 두께 0.3mm)를 준비하였다. 다음으로, 도 7의 모식도에 나타낸 바와 같이, 핫 플레이트(25) 위에, 두께 2mm의 알루미늄판(24)을 싣고, 또한 그 위에 금속 단자(2)를 싣었다. 다음으로, 핫 플레이트(25)를 가열함으로써, 금속 단자(2)를 190 $^{\circ}$ C로 가열하였다. 다음으로, 도 7에 나타낸 바와 같이, 넷쇠제 블록(21)과 실리콘 고무(22)와 테프론(등록상표)크로스(23)의 적층체를 이용하여, 금속 단자(2) 위에, 면압 0.0082MPa, 10초간의 조건으로, 금속 단자용 접착성 필름(1)을 가압하는 것에 의해, 금속 단자(2)의 표면에 금속 단자용 접착성 필름(1)을 열융착시켜 적층체를 얻었다. 다음으로, 적층체를 전해액(1M LiPF₆의 용액(에틸렌 카보네이트:디메틸카보네이트:디에틸카보네이트=1:1:1의 부피비, 수분 1000ppm)에 침지하고, 85 $^{\circ}$ C의 오븐 내에서 72시간 보관하였다. 다음으로, 전해액으로부터 적층체를 취출하여 수세하고 건조시켰다. 그 후, 도 8의 모식도에 나타낸 바와 같이, 얻어진 적층체의 금속 단자(2)로부터, 금속 단자용 접착성 필름(1)을, 인장 속도 175mm/mim으로 길이 방향(MD)으로 박리하여, 전해액 침지 후의 실링 강도(N/10mm)를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0170] (금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율의 측정)

[0171] 길이 60mm, 폭 25mm, 두께 100 μ m의 알루미늄판(순알루미늄계, JIS H4160-1994 A1N30H-O)과, 길이 70mm, 폭 5mm

의 상기 금속 단자용 접착성 필름을 준비하였다. 다음으로, 금속 단자용 접착성 필름의 두께 A(μm)를 마이크로 게이지로 측정하였다. 다음으로, 알루미늄판 및 금속 단자용 접착성 필름의 길이 방향 및 폭 방향이 일치하게 하여, 알루미늄판의 중심 부분에 금속 단자용 접착성 필름을 중첩하였다. 또한, 금속 단자용 접착성 필름 위에 두께 12 μm 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 배치한다. 다음으로, 알루미늄판의 길이보다 길게, 폭 7mm의 금속판을 2장 준비하고, 다음으로, 금속 단자용 접착성 필름의 전체면을 덮도록 하여, 금속 단자용 접착성 필름의 상하로부터, 온도 190 $^{\circ}\text{C}$, 면압 1.27MPa, 시간 3초간의 조건으로, 가열 및 가압을 행하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 적층체로부터 박리하여, 알루미늄판과 금속 단자용 접착성 필름의 적층체를 얻었다. 다음으로, 해당 적층체의 가열 및 가압이 행해진 부분의 두께 B(μm)를 마이크로 게이지로 측정하였다. 이하의 식에 의해, 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율을 산출하였다. 이 때, 두께 B는, 적층체의 중심부 1개소와, 적층체의 길이 방향의 양단부(알루미늄판과 금속 단자용 접착성 필름이 적층되어 있는 부분의 양단부)로부터 상기 중심부를 향하여 10mm의 2개소의 합계 3개소의 평균값으로 하였다. 금속 단자용 접착성 필름의 두께 잔존율(%)=(두께 B-100)/두께 A \times 100

[0172] <해도 구조에서의 섬 부분의 면적의 비율의 측정 방법>

[0173] 열경화성의 에폭시 수지 내에 금속 단자용 접착성 필름을 포매하고 경화시켰다. 시판품의 회전식 마이크로톱 (LEICA 제조 EM UC6)과, 유리 나이프를 이용하여 목적으로 하는 방향의 단면(TD에 따른 단면)을 제작한다. 포매 수지마다 사산화루테튬으로 하룻밤 염색하였다. 염색하면, 수지가 팽창하고 단면 부근에서는 해도 구조를 확인할 수 없으므로, 팽창 부분을 마이크로톱으로 트리밍하였다. 그리고, 1 μm 으로부터 2 μm 정도 다이아몬드 나이프로 잘라 나아간 후의 단면을 관찰하였다. 염색한 단면에 대하여, 전계 방출형 주사형 전자현미경(히타치 하이테크놀로지스사 제조 S-4800 TYPE1, 측정 조건: 3kV 20mA High WD6mm 검출기(Upper))으로 관측하여 화상(배율은 10000배)을 취득하였다. 다음으로, 화상을 이진화할 수 있는 화상 처리 소프트웨어(미타니 쇼우지 제조의 화상 해석 소프트웨어 WinROOF(Ver7.4))를 사용하고, 해당 화상에 대하여, 해도 구조의 섬 부분과 바다 부분을 이진화하여, 섬 부분이 차지하는 면적의 비율(섬 부분의 합계 면적/화상의 측정 범위의 면적)을 구하였다. 구체적인 화상 처리의 조건은 하기와 같다. 그리고, 본 측정에서는, 섬 부분이 바다 부분보다 염색되었기 때문에, 섬 부분이 바다 부분보다 밝게 관찰되었다.

[0174] [화상 처리 조건]

[0175] 3 \times 3pix 평균화

[0176] 이진화 : 자동 이진화

[0177] 고립점 제거: 1화소로 이루어져 있는 물체 또는 배경을 제거함

[0178] 삭제: 형상 특징값, 또는, 농도 특징값을 구하여 임자를 삭제(0.005 μm^2 의 면적을 노이즈로서 인식)

[0179] <표면거칠기(산술평균 거칠기 Ra)의 측정 방법>

[0180] JIS B0601:2013에 규정된 방법에 의해, 금속 단자용 접착성 필름의 한쪽 측의 표면에 대하여, 산술평균 거칠기 Ra를 측정하였다.

[0181] <금속 단자용 접착성 필름의 제조>

[0182] (실시에 1)

[0183] 폴리프로필렌층으로서, 블록 폴리프로필렌층(60 μm , 용해 피크 온도 121 $^{\circ}\text{C}$, 159 $^{\circ}\text{C}$)의 미연신 폴리프로필렌 필름(CPP)을 준비하였다. 다음으로, 이 미연신 폴리프로필렌 필름의 양면에, 각각, 블록 베이스의 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(20 μm , 용해 피크 온도 157 $^{\circ}\text{C}$)을 압출하고 라미네이트법에 의해 적층하여, 산 변성 폴리프로필렌층(20 μm)/폴리프로필렌층(60 μm)/산 변성 폴리프로필렌층(20 μm)이 순서대로 적층된 금속 단자용 접착성 필름을 제조하였다.

[0184] (실시에 2)

[0185] 폴리프로필렌층으로서, 랜덤 폴리프로필렌층(4 μm)/블록 폴리프로필렌층(22 μm)/랜덤 폴리프로필렌층(4 μm)이 순서대로 적층되어 있는 3층 구성의 미연신 폴리프로필렌 필름(CPP, 합계 두께 30 μm , 용해 피크 온도 155 $^{\circ}\text{C}$)을 준비하였다. 다음으로, 미연신 폴리프로필렌 필름의 양면에, 각각, 블록 베이스의 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(16 μm , 용해 피크 온도 157 $^{\circ}\text{C}$)을 압출하고 라미네이트법에 의해 적층하여, 산 변성 폴리프로필렌층(16 μm)/폴리

프로필렌층(30 μ m)/산 변성 폴리프로필렌층(16 μ m)이 순서대로 적층된 금속 단자용 접착성 필름을 제조하였다.

[0186] (실시예 3)

[0187] 액정 폴리머제 부직포(단위 면적당 중량 14g/m²)을 준비하였다. 다음으로, 액정 폴리머제 부직포의 양면에, 각각, 랜덤 베이스의 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(44 μ m, 용해 피크 온도 140 $^{\circ}$ C)을 압출하고 라미네이트법에 의해 적층하여, 산 변성 폴리프로필렌층(44 μ m)/액정 폴리머제 부직포(단위 면적당 14g/m²)/산 변성 폴리프로필렌층(44 μ m)이 순서대로 적층된 금속 단자용 접착성 필름(총 두께 100 μ m)을 제조하였다.

[0188] (실시예 4)

[0189] 폴리프로필렌층으로서, 블록 폴리프로필렌층(80 μ m, 용해 피크 온도 121 $^{\circ}$ C, 159 $^{\circ}$ C, 미연신 폴리프로필렌 필름(CPP))을 준비하였다. 다음으로, 이 미연신 폴리프로필렌 필름의 양면에, 각각, 블록 베이스의 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(35 μ m, 용해 피크 온도 140 $^{\circ}$ C)을 압출하고 라미네이트법에 의해 적층하여, 산 변성 폴리프로필렌층(35 μ m)/폴리프로필렌층(80 μ m)/산 변성 폴리프로필렌층(35 μ m)이 순서대로 적층된 금속 단자용 접착성 필름을 제조하였다.

[0190] (실시예 5)

[0191] 랜덤 베이스의 산 변성 폴리프로필렌(용해 피크 온도 140 $^{\circ}$ C)과 랜덤 폴리프로필렌(용해 피크 온도 142 $^{\circ}$ C)을, T다이형의 제막기를 이용하여, 산 변성 폴리프로필렌층(25 μ m)/폴리프로필렌층(100 μ m)/산 변성 폴리프로필렌층(25 μ m)이 순서대로 적층되게 하여 공압출하고, 금속 단자용 접착성 필름을 제조하였다.

[0192] (실시예 6)

[0193] 랜덤 베이스의 산 변성 폴리프로필렌(용해 피크 온도 135 $^{\circ}$ C)과 랜덤 폴리프로필렌(용해 피크 온도 142 $^{\circ}$ C)을, T다이형의 제막기를 이용하여, 산 변성 폴리프로필렌층(25 μ m)/폴리프로필렌층(100 μ m)/산 변성 폴리프로필렌층(25 μ m)이 순서대로 적층되게 하여 공압출하고, 금속 단자용 접착성 필름을 제조하였다.

[0194] (실시예 7)

[0195] 랜덤 베이스의 산 변성 폴리프로필렌(용해 피크 온도 140 $^{\circ}$ C)과 호모 폴리프로필렌(용해 피크 온도 160 $^{\circ}$ C)을, T다이형의 제막기를 이용하여, 산 변성 폴리프로필렌층(25 μ m)/호모 폴리프로필렌층(100 μ m)/산 변성 폴리프로필렌층(25 μ m)이 순서대로 적층되게 하여 공압출하고, 금속 단자용 접착성 필름을 제조하였다.

[0196] (실시예 8)

[0197] 산 변성 폴리프로필렌(용해 피크 온도 140 $^{\circ}$ C)과 블록 폴리프로필렌(용해 피크 온도 164도)을, T다이형의 제막기를 이용하여, 산 변성 폴리프로필렌층(35 μ m)/폴리프로필렌층(80 μ m)/산 변성 폴리프로필렌층(35 μ m)이 순서대로 적층되게 하여 공압출하고, 금속 단자용 접착성 필름을 제조하였다.

[0198] (비교예 1)

[0199] 폴리프로필렌층으로서, 연신 폴리프로필렌 필름(OPP, 호모 폴리프로필렌, 두께 50 μ m, 용해 피크 온도 165 $^{\circ}$ C)을 준비하였다. 다음으로, 연신 폴리프로필렌 필름의 양면에, 각각, 블록 베이스의 무수 말레산 변성 폴리프로필렌(용해 피크 온도 157 $^{\circ}$ C)을 압출하고 라미네이트법에 의해 적층하여, 산 변성 폴리프로필렌층(25 μ m)/폴리프로필렌층(50 μ m)/산 변성 폴리프로필렌층(25 μ m)이 순서대로 적층된 금속 단자용 접착성 필름을 제조하였다.

[0200] (포장 재료의 제조)

[0201] 페놀 수지, 불화크롬(3가) 화합물, 인산의 세 성분으로 이루어지는 화성 처리액으로 양면을 화성 처리(인산 크로메이트 처리)한 알루미늄박(두께 40 μ m)을 준비하였다. 다음으로, 이 알루미늄박의 한쪽 면과, 2축 연신 나일론 필름(두께 25 μ m)을 우레탄계 접착제를 통하여 적층하였다. 다음으로, 알루미늄박의 다른 쪽 면과, 미연신 폴리프로필렌 필름(두께 30 μ m)을 산 변성 폴리프로필렌 수지(두께 15 μ m, 불포화 카르본산으로 그래프트 변성한 폴리프로필렌)로 샌드위치 라미네이트하고, 또한 열풍에 의해 산 변성 폴리프로필렌 수지의 연화점 이상의 온도로 가열하여, 2축 연신 나일론 필름(25 μ m)/알루미늄박(두께 40 μ m)/산 변성 폴리프로필렌 수지(두께 15 μ m)/미연신 폴리프로필렌 필름(15 μ m)이 순서대로 적층된 포장 재료를 제조하였다.

[0202] [표 1]

	용해 피크 온도 (°C)	내전해액성	전해액 침지 후의 실링 강도 (N/10mm)	열수축률 (%)	두께 잔존률 (%)	표면 거칠기 Ra (μm)
실시예 1	121,157,159	A	11.0	81.5	63.0	3.6
실시예 2	155,157	A	8.3	88.5	71.5	3.6
실시예 3	140	A	10.0	0.9	79.8	1.9
실시예 4	121,140,159	A	16.7	67.5	41.9	3.6
실시예 5	140,142	A	25.9	80.3	46.0	14.9
실시예 6	135,142	A	22.9	83.7	53.7	14.9
실시예 7	140,160	A	29.7	43.0	45.9	14.9
실시예 8	140,164	A	19.4	17.2	51.5	1.9
비교예 1	157,165	C	0.0	-	59.3	-

[0203]

[0204] [표 2]

	해도 구조의 이진화에 의한 섬 부분의 면적의 비율 (%)	
	PPa층	PP층
실시예 1	24.7	28.1
실시예 2	27.1	29.6
실시예 8	17.4	18.6
비교예 1	26.6	1.6

[0205]

[0206] 표 1 및 표 2에 있어서, PP는 폴리프로필렌, PPa는 산 변성 폴리프로필렌을 의미한다. 또한, 표 1에 있어서, 용해 피크 온도로서 복수의 값이 나타내어져 있는 경우, 금속 단자용 접착성 필름에 복수의 용해 피크가 관찰된 것을 의미하고 있고, 예를 들면, 실시예 1에서는, 용해 피크 온도로서 121°C, 157°C, 및 159°C가 관찰되었다.

[0207] 표 1에 나타내어진 바와 같이, 적어도 1층의 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층을 구비하고 있고, 금속 단자용 접착성 필름을 시차 주사 열량계로 측정할 경우, 120°C 이상 156°C 이하의 범위에 용해 피크가 관찰되는 실시예 1~9의 금속 단자용 접착성 필름은 모두, 내전해액성이 우수하고, 또한, 전해액 침지 후의 실링 강도(즉 전해액 침지 후의 밀착성)가 높았다.

부호의 설명

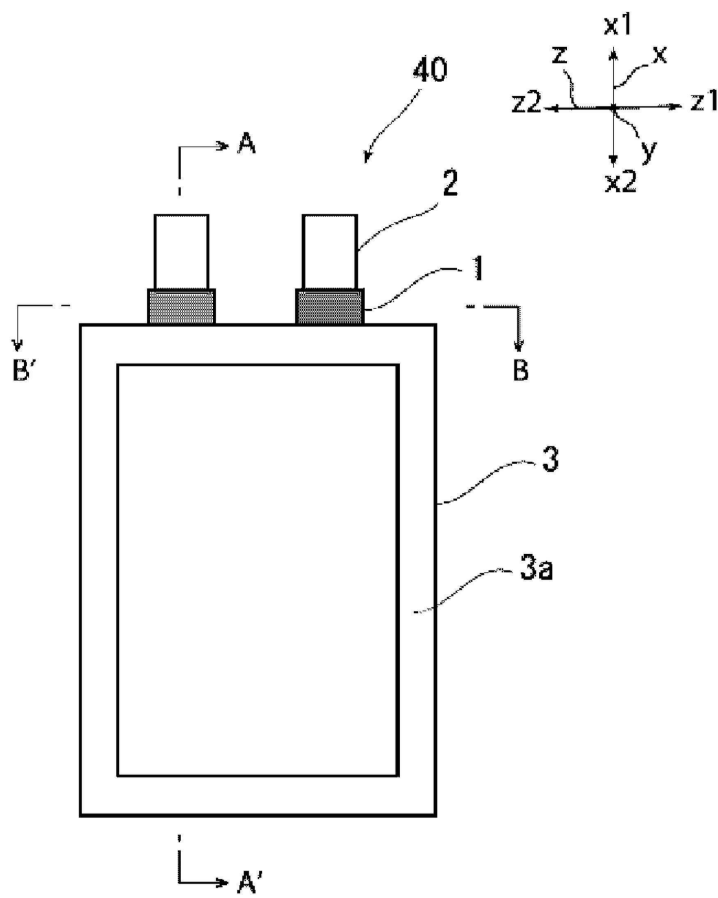
[0208]

- 1 : 금속 단자용 접착성 필름
- 2 : 금속 단자
- 3 : 포장 재료
- 3a : 포장 재료의 주위 에지부
- 4 : 전지 소자
- 10 : 폴리올레핀 골격을 가지는 수지층
- 11 : 폴리프로필렌층
- 12 : 산 변성 폴리프로필렌층
- 21 : 못쇠제 블록
- 22 : 실리콘 고무
- 23 : 테프론(등록상표)크로스
- 24 : 알루미늄판

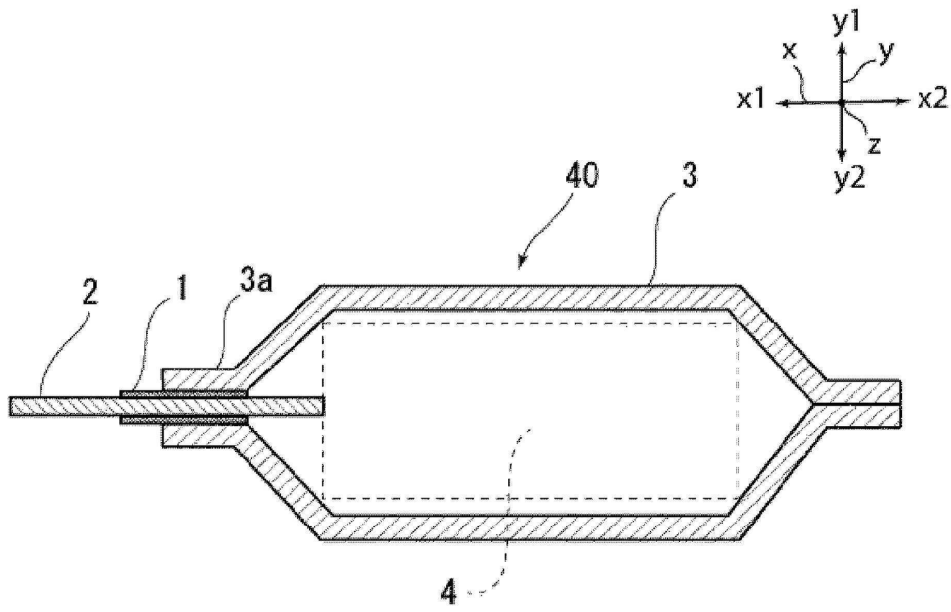
- 25 : 핫 플레이트
- 31 : 기재층
- 32 : 접착제층
- 33 : 배리어층
- 34 : 열융착성 수지층
- 35 : 접착층
- 40 : 전지

도면

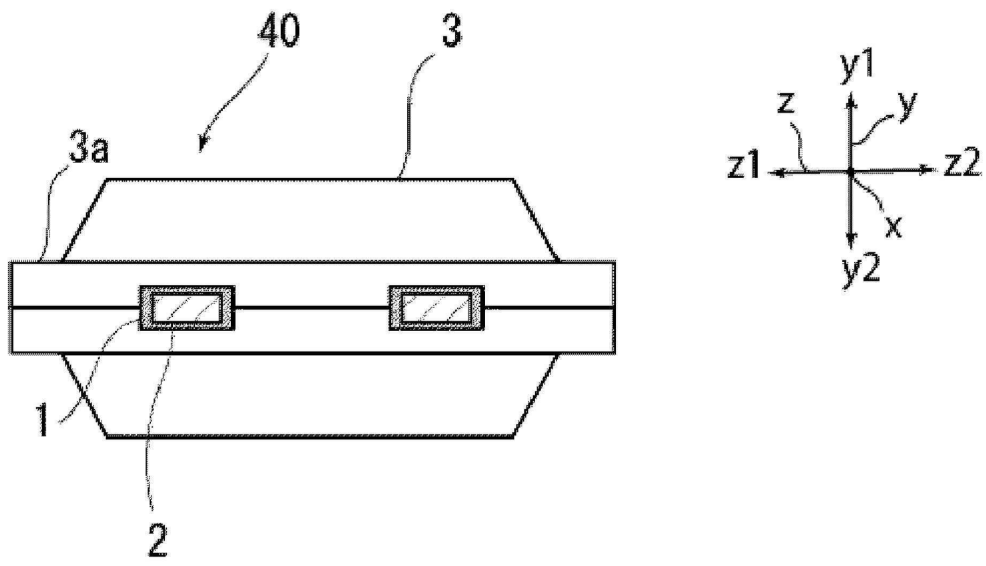
도면1



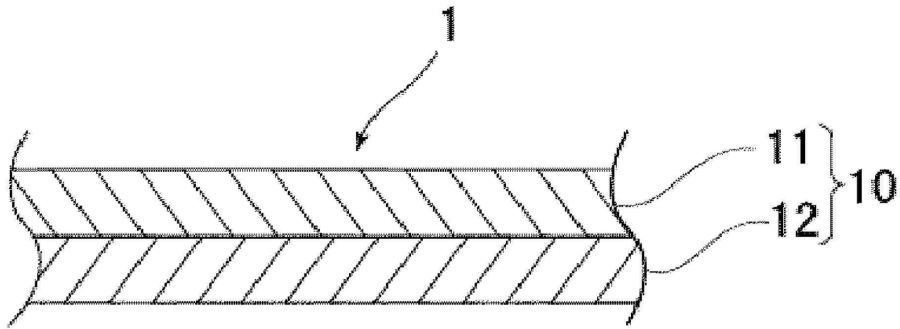
도면2



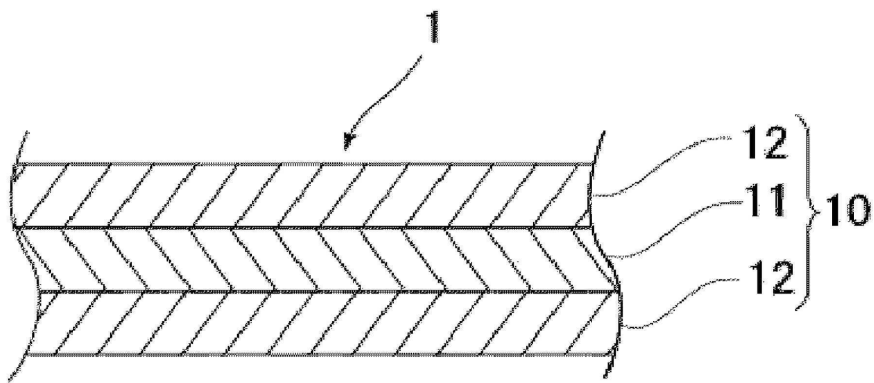
도면3



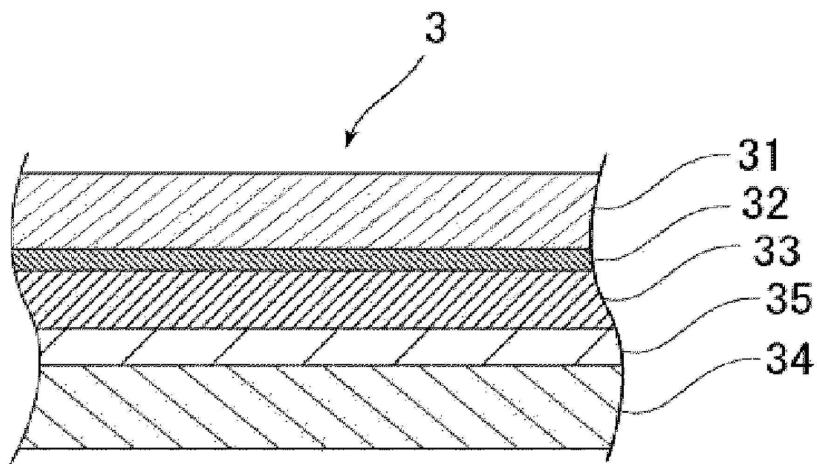
도면4



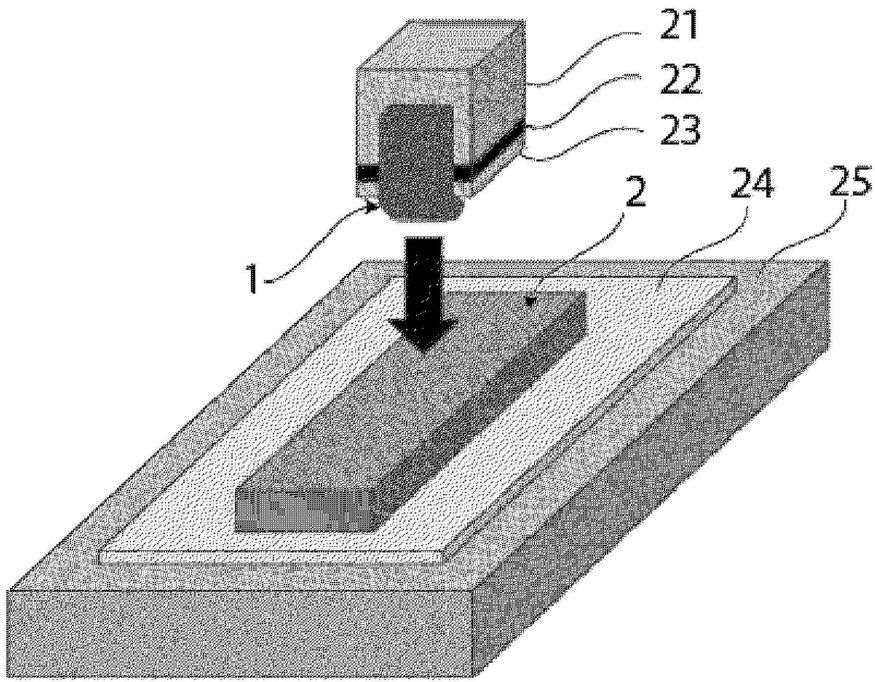
도면5



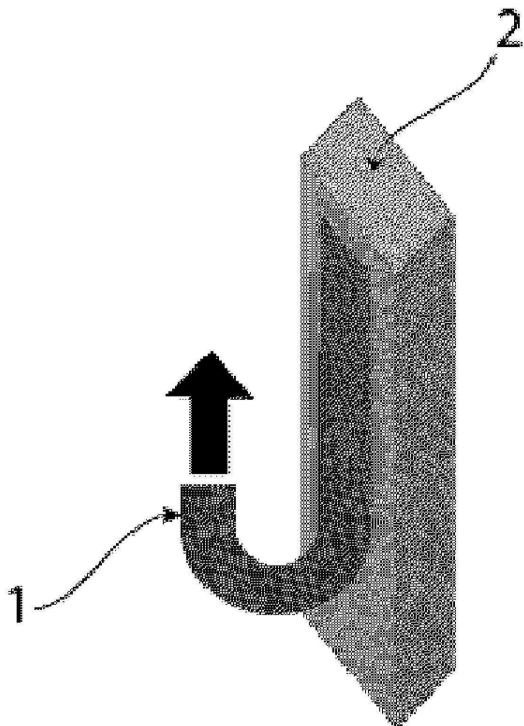
도면6



도면7



도면8



도면9

