

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7104137号

(P7104137)

(45)発行日 令和4年7月20日(2022.7.20)

(24)登録日 令和4年7月11日(2022.7.11)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 50/10 (2021.01)

H 0 1 M 50/10

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00

Z

H 0 1 G 11/78 (2013.01)

H 0 1 G 11/78

H 0 1 G 11/84 (2013.01)

H 0 1 G 11/84

請求項の数 17 (全42頁)

(21)出願番号 特願2020-501397(P2020-501397)

(86)(22)出願日 令和1年10月24日(2019.10.24)

(86)国際出願番号 PCT/JP2019/041799

(87)国際公開番号 WO2020/085464

(87)国際公開日 令和2年4月30日(2020.4.30)

審査請求日 令和2年1月10日(2020.1.10)

審査番号 不服2020-12951(P2020-12951/J  
1)

審判請求日 令和2年9月16日(2020.9.16)

(31)優先権主張番号 特願2018-200445(P2018-200445)

(32)優先日 平成30年10月24日(2018.10.24)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(74)代理人 100124431

弁理士 田中 順也

(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

大日本印刷株式会社内

合議体

審判長 池淵 立

審判官 土屋 知久

審判官 太田 一平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蓄電デバイス用外装材、その製造方法、及び蓄電デバイス

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成されており、

前記熱融着性樹脂層は、単層又は複層により構成されており、

前記熱融着性樹脂層を構成している樹脂は、ポリオレフィン骨格を有しており、

前記熱融着性樹脂層は、前記積層体の積層方向における断面から、押し込み荷重100μNで測定されるナノインデンテーション法による弾性率が、1500MPa以上である層を少なくとも1層備える、蓄電デバイス用外装材。

## 【請求項2】

前記バリア層と前記熱融着性樹脂層との間に、接着層を備えている、請求項1に記載の蓄電デバイス用外装材。

## 【請求項3】

前記熱融着性樹脂層のうち、前記弾性率が1500MPa以上である層であって、厚みが最大の層の厚みは、前記接着層の厚みよりも大きい、請求項2に記載の蓄電デバイス用外装材。

## 【請求項4】

前記接着層は、熱可塑性樹脂により構成されている、請求項2又は3に記載の蓄電デバイス用外装材。

## 【請求項5】

前記接着層は、剛体振り子測定における 120 での対数減衰率  $E$  が 0.22 以下である、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用外装材。

【請求項 6】

前記熱融着性樹脂層が、前記バリア層側から順に、第 2 熱融着性樹脂層及び第 1 熱融着性樹脂層を備えており、

前記第 2 熱融着性樹脂層の厚みが、前記接着層の厚みよりも大きい、請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用外装材。

【請求項 7】

前記熱融着性樹脂層が、前記バリア層側から順に、第 2 熱融着性樹脂層及び第 1 熱融着性樹脂層を備えており、

前記第 2 熱融着性樹脂層の厚みが、前記第 1 熱融着性樹脂層の厚みよりも大きい、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用外装材。

【請求項 8】

前記熱融着性樹脂層が、前記バリア層側から順に、第 2 熱融着性樹脂層及び第 1 熱融着性樹脂層を備えており、

前記第 1 熱融着性樹脂層と前記第 2 熱融着性樹脂層とが、異なる樹脂により構成されている、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用外装材。

【請求項 9】

前記熱融着性樹脂層が、前記バリア層側から順に、第 2 熱融着性樹脂層及び第 1 熱融着性樹脂層を備えており、

前記接着層と、前記第 1 熱融着性樹脂層と、前記第 2 熱融着性樹脂層とが、共押出樹脂層である、請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用外装材。

【請求項 10】

前記第 1 熱融着性樹脂層と、前記第 2 熱融着性樹脂層とが、共押出樹脂層である、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用外装材。

【請求項 11】

前記熱融着性樹脂層が、前記バリア層側から順に、第 2 熱融着性樹脂層及び第 1 熱融着性樹脂層を備えており、

前記第 2 熱融着性樹脂層の厚みが、前記第 1 熱融着性樹脂層の厚みよりも大きく、

前記バリア層と前記熱融着性樹脂層との間に、接着層を備えており、

前記接着層と、前記第 1 熱融着性樹脂層と、前記第 2 熱融着性樹脂層とが、共押出樹脂層である、請求項 1 に記載の蓄電デバイス用外装材。

【請求項 12】

前記熱融着性樹脂層が、前記バリア層側から順に、第 2 熱融着性樹脂層及び第 1 熱融着性樹脂層を備えており、

前記第 1 熱融着性樹脂層と前記第 2 熱融着性樹脂層とが、異なる樹脂により構成されており、

前記バリア層と前記熱融着性樹脂層との間に、接着層を備えており、

前記接着層と、前記第 1 熱融着性樹脂層と、前記第 2 熱融着性樹脂層とが、共押出樹脂層である、請求項 1 に記載の蓄電デバイス用外装材。

【請求項 13】

前記熱融着性樹脂層が、前記積層体の表面を構成している第 1 熱融着性樹脂層を備えており、

下記の方法により、前記第 1 熱融着性樹脂層の温度差  $T_1$  と温度差  $T_2$  を測定し、前記温度差  $T_2$  を前記温度差  $T_1$  で除して得られる値が、0.70 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用外装材。

(温度差  $T_1$  の測定)

示差走査熱量測定により、前記第 1 熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差  $T_1$  を測定する。

(温度差  $T_2$  の測定)

10

20

30

40

50

温度 85 の環境において、前記第 1 熱融着性樹脂層を、6 フッ化リン酸リチウムの濃度が 1 mol / l であり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が 1 : 1 : 1 の溶液である電解液中で 72 時間静置した後、乾燥させる。示差走査熱量測定により、乾燥後の前記第 1 熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差  $T_2$  を測定する。

【請求項 14】

下記の方法により、前記第 1 熱融着性樹脂層の温度差  $T_1$  と温度差  $T_2$  を測定し、前記温度差  $T_2$  を前記温度差  $T_1$  で除して得られる値が、0.70 以上である、請求項 6 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用外装材。

(温度差  $T_1$  の測定)

示差走査熱量測定により、前記第 1 熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差  $T_1$  を測定する。

(温度差  $T_2$  の測定)

温度 85 の環境において、前記第 1 熱融着性樹脂層を、6 フッ化リン酸リチウムの濃度が 1 mol / l であり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が 1 : 1 : 1 の溶液である電解液中で 72 時間静置した後、乾燥させる。示差走査熱量測定により、乾燥後の前記第 1 熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差  $T_2$  を測定する。

【請求項 15】

前記第 1 熱融着性樹脂層の表面に滑剤が存在している、請求項 6 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用外装材。

【請求項 16】

少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層と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は、単層又は複層により構成されており、

前記熱融着性樹脂層を構成している樹脂は、ポリオレフィン骨格を有しており、

前記熱融着性樹脂層は、前記積層体の積層方向における断面から、押し込み荷重 100  $\mu$  N で測定されるナノインデンテーション法による弾性率が、1500 MPa 以上である層を少なくとも 1 層備える、蓄電デバイス用外装材の製造方法。

【請求項 17】

少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた蓄電デバイス素子が、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス用外装材により形成された包装体中に収容されている、蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、蓄電デバイス用外装材、その製造方法、及び蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、様々なタイプの蓄電デバイスが開発されているが、あらゆる蓄電デバイスにおいて、電極や電解質などの蓄電デバイス素子を封止するために外装材が不可欠な部材になっている。従来、蓄電デバイス用外装材として金属製の外装材が多用されていた。

【0003】

一方、近年、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、パソコン、カメラ、携帯電話などの高性能化に伴い、蓄電デバイスには、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蓄電デバイス用外装材では、形状の多様化に追従することが困難であり、しかも軽量化にも限界があるという欠点がある。

【0004】

そこで、近年、多様な形状に加工が容易で、薄型化や軽量化を実現し得る蓄電デバイス用

10

20

30

40

50

外装材として、基材層／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を参照）。

【０００５】

このような蓄電デバイス用外装材においては、一般的に、冷間成形により凹部が形成され、当該凹部によって形成された空間に電極や電解液などの蓄電デバイス素子を配し、熱融着性樹脂層を熱融着させることにより、蓄電デバイス用外装材の内部に蓄電デバイス素子が収容された蓄電デバイスが得られる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】特開２００８－２８７９７１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

蓄電デバイスの製造工程において、電極活物質や金属端子の破片などの微小な異物が、熱融着性樹脂層の表面に付着する場合がある。熱融着性樹脂層の異物が付着した部分が熱融着されると、異物が存在する箇所において、熱融着性樹脂層が薄肉になる場合がある。熱融着性樹脂層が薄肉になると、蓄電デバイス用外装材の絶縁性が不十分となる場合がある。

【０００８】

また、電極活物質や金属端子の破片などの微小な異物は、導電性を有する。例えば金属端子と熱融着性樹脂層との間に導電性の異物が存在する場合には、熱融着時の熱と圧力によって異物が熱融着性樹脂層を貫通すると、金属端子と蓄電デバイス用外装材のバリア層とが電氣的に接続されて短絡するおそれがある。

【０００９】

このような状況下、本開示は、電極活物質や金属端子の破片などの微小な異物が、熱融着性樹脂層同士の界面や、金属端子と熱融着性樹脂層との間など、熱融着される部分に存在する場合にも、高い絶縁性を発揮することができる蓄電デバイス用外装材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】

【００１０】

本開示の発明者らは、上記のような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、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成されており、熱融着性樹脂層は、単層又は複層により構成されており、前記熱融着性樹脂層は、前記積層体の積層方向における断面から、押し込み荷重１００μNで測定されるナノインデンテーション法による弾性率が、１３００MPa以上である層を少なくとも１層備える、蓄電デバイス用外装材は、熱融着性樹脂層の熱融着部に微小な異物が存在した場合にも、高い絶縁性を発揮できることを見出した。

【００１１】

本開示は、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。即ち、本開示は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成されており、

前記熱融着性樹脂層は、単層又は複層により構成されており、

前記熱融着性樹脂層は、前記積層体の積層方向における断面から、押し込み荷重１００μNで測定されるナノインデンテーション法による弾性率が、１３００MPa以上である層を少なくとも１層備える、蓄電デバイス用外装材。

【発明の効果】

【００１２】

本開示によれば、少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成された蓄電デバイス用外装材であって、熱融着性樹脂層の熱融着部に微

10

20

30

40

50

小さな異物が存在した場合にも、高い絶縁性を発揮する蓄電デバイス用外装材を提供することができる。また、本開示によれば、蓄電デバイス用外装材の製造方法、及び蓄電デバイスを提供することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本開示の蓄電デバイス用外装材の断面構造の一例を示す模式図である。

【図2】本開示の蓄電デバイス用外装材の断面構造の一例を示す模式図である。

【図3】本開示の蓄電デバイス用外装材の断面構造の一例を示す模式図である。

【図4】本開示の蓄電デバイス用外装材の断面構造の一例を示す模式図である。

【図5】本開示の蓄電デバイス用外装材の断面構造の一例を示す模式図である。

10

【図6】シール強度の測定方法を説明するための模式図である。

【図7】剛体振り子測定による対数減衰率  $E$  の測定方法を説明するための模式図である。

【図8】シール強度の測定方法を説明するための模式図である。

【図9】示差走査熱量測定における温度差  $T_1$  及び温度差  $T_2$  を模式的に示した図である。

【図10】実施例1で得られた蓄電デバイス用外装材の熱融着性樹脂層の熱融着部の断面の顕微鏡写真である（倍率20倍で撮影）。

【図11】実施例2で得られた蓄電デバイス用外装材の熱融着性樹脂層の熱融着部の断面の顕微鏡写真である（倍率20倍で撮影）。

【図12】比較例1で得られた蓄電デバイス用外装材の熱融着性樹脂層の熱融着部の断面の顕微鏡写真である（倍率20倍で撮影）。

20

【図13】蓄電デバイス用外装材の絶縁性の評価方法を説明するための図である。

【図14】熱融着性樹脂層の熱融着部の内側に形成される突出部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】

【0014】

本開示の蓄電デバイス用外装材は、少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成されており、前記熱融着性樹脂層は、単層又は複層により構成されており、前記熱融着性樹脂層は、前記積層体の積層方向における断面から、押し込み荷重  $100\ \mu\text{N}$  で測定されるナノインデンテーション法による弾性率が、 $1300\ \text{MPa}$  以上である層を少なくとも1層備えることを特徴とする。本開示の蓄電デバイス用外装材によれば、当該構成を備えていることにより、熱融着性樹脂層の熱融着部に微小な異物が存在した場合にも、高い絶縁性を発揮することができる。

30

【0015】

以下、本開示の蓄電デバイス用外装材について詳述する。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、 $2\sim15\ \text{mm}$  との表記は、 $2\ \text{mm}$  以上  $15\ \text{mm}$  以下を意味する。

【0016】

#### 1. 蓄電デバイス用外装材の積層構造

本開示の蓄電デバイス用外装材10は、例えば図1から図5に示すように、少なくとも、基材層1、バリア層3、及び熱融着性樹脂層4をこの順に備える積層体から構成されている。蓄電デバイス用外装材10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。本開示の蓄電デバイス用外装材10において、熱融着性樹脂層4は、単層又は複層により構成されており、熱融着性樹脂層4のうち、第1熱融着性樹脂層41が、積層体の表面を構成している。図1及び図2には、熱融着性樹脂層4が第1熱融着性樹脂層41の単層により構成されており、第1熱融着性樹脂層41が、積層体の表面を構成している積層構成を図示している。また、図3から図5には、熱融着性樹脂層4が第1熱融着性樹脂層41及び第2熱融着性樹脂層42の複層（2層）により構成されており、第1熱融着性樹脂層41が、積層体の表面を構成している積層構成を図示している。なお、後述の通り、熱融着性樹脂層4は、第1熱融着性樹脂層41及び第2熱融着性樹脂層42に加えて、さらに第3熱融着性樹脂層、第4熱融着性樹脂層などの他の熱融着性樹脂層を

40

50

第2熱融着性樹脂層42のバリア層3側に備えていてもよい。

【0017】

蓄電デバイス用外装材10と蓄電デバイス素子を用いて蓄電デバイスを組み立てる際に、蓄電デバイス用外装材10の第1熱融着性樹脂層41同士を対向させた状態で、周縁部を熱融着させることによって形成された空間に、蓄電デバイス素子が収容される。

【0018】

蓄電デバイス用外装材10は、例えば図2から図5に示すように、基材層1とバリア層3との間に、これらの層間の接着性を高めることなどを目的として、必要に応じて接着剤層2を有していてもよい。また、例えば図2、図4及び図5に示すように、バリア層3と熱融着性樹脂層4との間に、これらの層間の接着性を高めることなどを目的として、必要に

10

【0019】

蓄電デバイス用外装材10を構成する積層体の厚みとしては、特に制限されないが、コスト削減、エネルギー密度向上等の観点からは、好ましくは約180μm以下、約155μm以下が挙げられ、蓄電デバイス素子を保護するという蓄電デバイス用外装材の機能を維持する観点からは、好ましくは約35μm以上、約45μm以上、約60μm以上が挙げられ、好ましい範囲については、例えば、35～180μm程度、35～155μm程度、45～180μm程度、45～155μm程度、60～180μm程度、60～155μm程度が挙げられる。

20

【0020】

## 2.蓄電デバイス用外装材を形成する各層

[基材層1]

本開示において、基材層1は、蓄電デバイス用外装材の基材としての機能を発揮させることなどを目的として設けられる層である。基材層1は、蓄電デバイス用外装材の外層側に位置する。

【0021】

基材層1を形成する素材については、基材としての機能、すなわち少なくとも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ない。基材層1は、例えば樹脂を用いて形成することができ、樹脂には後述の添加剤が含まれていてもよい。

30

【0022】

基材層1が樹脂により形成されている場合、基材層1は、例えば、樹脂により形成された樹脂フィルムであってもよいし、樹脂を塗布して形成したものであってもよい。樹脂フィルムは、未延伸フィルムであってもよいし、延伸フィルムであってもよい。延伸フィルムとしては、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルムが挙げられ、二軸延伸フィルムが好ましい。二軸延伸フィルムを形成する延伸方法としては、例えば、逐次二軸延伸法、インフレーション法、同時二軸延伸法等が挙げられる。樹脂を塗布する方法としては、ロールコーティング法、グラビアコーティング法、押出コーティング法などがあげられる。

【0023】

基材層1を形成する樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン、珪素樹脂、フェノール樹脂などの樹脂や、これらの樹脂の変性物が挙げられる。また、基材層1を形成する樹脂は、これらの樹脂の共重合物であってもよいし、共重合物の変性物であってもよい。さらに、これらの樹脂の混合物であってもよい。

40

【0024】

基材層1を形成する樹脂としては、これらの中でも、好ましくはポリエステル、ポリアミドが挙げられる。

【0025】

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

50

タレート、共重合ポリエステル等が挙げられる。また、共重合ポリエステルとしては、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等が挙げられる。具体的には、エチレンテレフタ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／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。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。

10

【 0 0 2 6 】

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 6 6、ナイロン 6 1 0、ナイロン 1 2、ナイロン 4 6、ナイロン 6 とナイロン 6 6 との共重合体等の脂肪族ポリアミド；テレフタル酸及び／又はイソフタル酸に由来する構成単位を含むナイロン 6 I、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、ポリアミド M X D 6（ポリメタキシリレンアジパミド）等の芳香族を含むポリアミド；ポリアミド P A C M 6（ポリビス（4 - アミノシクロヘキシル）メタンアジパミド）等の脂環式ポリアミド；さらにラクタム成分や、4, 4' - ジフェニルメタン - ジイソシアネート等のイソシアネート成分を共重合させたポリアミド、共重合ポリアミドとポリエステルやポリアルキレンエーテルグリコールとの共重合体であるポリエステルアミド共重合体やポリエーテルエステルアミド共重合体；これらの共重合体等のポリアミドが挙げられる。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。

20

【 0 0 2 7 】

基材層 1 は、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、及びポリオレフィンフィルムのうち少なくとも１つを含むことが好ましく、延伸ポリエステルフィルム、及び延伸ポリアミドフィルム、及び延伸ポリオレフィンフィルムのうち少なくとも１つを含むことが好ましく、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム、延伸ナイロンフィルム、延伸ポリプロピレンフィルムのうち少なくとも１つを含むことがさらに好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ナイロンフィルム、二軸延伸ポリプロピレンフィルムのうち少なくとも１つを含むことがさらに好ましい。

30

【 0 0 2 8 】

基材層 1 は、単層であってもよいし、２層以上により構成されていてもよい。基材層 1 が２層以上により構成されている場合、基材層 1 は、樹脂フィルムを接着剤などで積層させた積層体であってもよいし、樹脂を共押出しして２層以上とした樹脂フィルムの積層体であってもよい。また、樹脂を共押出しして２層以上とした樹脂フィルムの積層体を、未延伸のまま基材層 1 としてもよいし、一軸延伸または二軸延伸して基材層 1 としてもよい。

【 0 0 2 9 】

40

基材層 1 において、２層以上の樹脂フィルムの積層体の具体例としては、ポリエステルフィルムとナイロンフィルムとの積層体、２層以上のナイロンフィルムの積層体、２層以上のポリエステルフィルムの積層体などが挙げられ、好ましくは、延伸ナイロンフィルムと延伸ポリエステルフィルムとの積層体、２層以上の延伸ナイロンフィルムの積層体、２層以上の延伸ポリエステルフィルムの積層体が好ましい。例えば、基材層 1 が２層の樹脂フィルムの積層体である場合、ポリエステル樹脂フィルムとポリエステル樹脂フィルムの積層体、ポリアミド樹脂フィルムとポリアミド樹脂フィルムの積層体、またはポリエステル樹脂フィルムとポリアミド樹脂フィルムの積層体が好ましく、ポリエチレンテレフタレートフィルムとポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体、ナイロンフィルムとナイロンフィルムの積層体、またはポリエチレンテレフタレートフィルムとナイロンフィルムの

50

積層体がより好ましい。また、ポリエステル樹脂は、例えば電解液が表面に付着した際に変色し難いことなどから、基材層 1 が 2 層以上の樹脂フィルムの積層体である場合、ポリエステル樹脂フィルムが基材層 1 の最外層に位置することが好ましい。

#### 【0030】

基材層 1 が、2 層以上の樹脂フィルムの積層体である場合、2 層以上の樹脂フィルムは、接着剤を介して積層させてもよい。好ましい接着剤については、後述の接着剤層 2 で例示する接着剤と同様のものが挙げられる。なお、2 層以上の樹脂フィルムを積層させる方法としては、特に制限されず、公知方法が採用でき、例えばドライラミネート法、サンドイッチラミネート法、押出ラミネート法、サーマルラミネート法などが挙げられ、好ましくはドライラミネート法が挙げられる。ドライラミネート法により積層させる場合には、接着剤としてポリウレタン接着剤を用いることが好ましい。このとき、接着剤の厚みとしては、例えば 2 ~ 5  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。また、樹脂フィルムにアンカーコート層を形成し積層させても良い。アンカーコート層は、後述の接着剤層 2 で例示する接着剤と同様のものがあげられる。このとき、アンカーコート層の厚みとしては、例えば 0 . 0 1 ~ 1 . 0  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

#### 【0031】

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

#### 【0032】

本開示において、蓄電デバイス用外装材の成形性を高める観点からは、基材層 1 の表面には、滑剤が存在していることが好ましい。滑剤としては、特に制限されないが、好ましくはアミド系滑剤が挙げられる。アミド系滑剤の具体例としては、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、脂肪酸エステルアミド、芳香族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、ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミドなどが挙げられる。不飽和脂肪酸アミドの具体例としては、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどが挙げられる。置換アミドの具体例としては、N - オレイルパルミチン酸アミド、N - ステアリルステアリン酸アミド、N - ステアリルオレイン酸アミド、N - オレイルステアリン酸アミド、N - ステアリルエルカ酸アミドなどが挙げられる。また、メチロールアミドの具体例としては、メチロールステアリン酸アミドなどが挙げられる。飽和脂肪酸ビス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、エチレンビスベヘン酸アミド、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ベヘン酸アミド、ヘキサメチレンヒドロキシステアリン酸アミド、N , N ' - ジステアリルアジピン酸アミド、N , N ' - ジステアリルセバシン酸アミドなどが挙げられる。不飽和脂肪酸ビス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、芳香族ビスアミドの具体例としては、m - キシリレンビスステアリン酸アミド、m - キシリレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、N , N ' - ジステアリルイソフタル酸アミドなどが挙げられる。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。

#### 【0033】

基材層 1 の表面に滑剤が存在する場合、その存在量としては、特に制限されないが、好ましくは約 3  $\text{mg} / \text{m}^2$  以上、より好ましくは 4 ~ 15  $\text{mg} / \text{m}^2$  程度、さらに好ましくは 5 ~ 14  $\text{mg} / \text{m}^2$  程度が挙げられる。

#### 【0034】

基材層 1 の表面に存在する滑剤は、基材層 1 を構成する樹脂に含まれる滑剤を滲出させたものであってもよいし、基材層 1 の表面に滑剤を塗布したものであってもよい。

【 0 0 3 5 】

基材層 1 の厚みについては、基材としての機能を発揮すれば特に制限されないが、例えば、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$  程度、好ましくは  $10 \sim 35 \mu\text{m}$  程度が挙げられる。基材層 1 が、2 層以上の樹脂フィルムの積層体である場合、各層を構成している樹脂フィルムの厚みとしては、それぞれ、例えば  $2 \sim 35 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $2 \sim 25 \mu\text{m}$  程度が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

[ 接着剤層 2 ]

本開示の蓄電デバイス用外装材において、接着剤層 2 は、基材層 1 とバリア層 3 との接着性を高めることを目的として、必要に応じて、これらの間に設けられる層である。

10

【 0 0 3 7 】

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限定されないが、化学反応型、溶剤揮発型、熱溶解型、熱圧型等のいずれであってもよい。また、2 液硬化型接着剤（2 液性接着剤）であってもよく、1 液硬化型接着剤（1 液性接着剤）であってもよく、硬化反応を伴わない樹脂でもよい。また、接着剤層 2 は単層であってもよいし、多層であってもよい。

【 0 0 3 8 】

接着剤に含まれる接着成分としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、共重合ポリエステル等のポリエステル；ポリエーテル；ポリウレタン；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；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；ポリオレフィン、環状ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィン、酸変性環状ポリオレフィンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリ酢酸ビニル；セルロース；（メタ）アクリル樹脂；ポリイミド；ポリカーボネート；尿素樹脂、メラミン樹脂等のアミノ樹脂；クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレン - ブタジエンゴム等のゴム；シリコーン樹脂等が挙げられる。これらの接着成分は 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。これらの接着成分の中でも、好ましくはポリウレタン接着剤が挙げられる。また、これらの接着成分となる樹脂は適切な硬化剤を併用して接着強度を高めることができる。前記硬化剤は、接着成分の持つ官能基に応じて、ポリイソシアネート、多官能エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有ポリマー、ポリアミン樹脂、酸無水物などから適切なものを選択する。

20

30

【 0 0 3 9 】

ポリウレタン接着剤としては、例えば、ポリオール化合物を含有する主剤と、イソシアネート化合物を含有する硬化剤とを含むポリウレタン接着剤が挙げられる。好ましくはポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびアクリルポリオール等のポリオールを主剤として、芳香族系又は脂肪族系のポリイソシアネートを硬化剤とした二液硬化型のポリウレタン接着剤が挙げられる。また、ポリオール化合物としては、繰り返し単位の末端の水酸基に加えて、側鎖にも水酸基を有するポリエステルポリオールを用いることが好ましい。接着剤層 2 がポリウレタン接着剤により形成されていることで蓄電デバイス用外装材に優れた電解液耐性が付与され、側面に電解液が付着しても基材層 1 が剥がれることが抑制される。

40

【 0 0 4 0 】

また、接着剤層 2 は、接着性を阻害しない限り他成分の添加が許容され、着色剤や熱可塑性エラストマー、粘着付与剤、フィラーなどを含有してもよい。接着剤層 2 が着色剤を含んでいることにより、蓄電デバイス用外装材を着色することができる。着色剤としては、顔料、染料などの公知のものが使用できる。また、着色剤は、1 種類のみを用いてもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 4 1 】

顔料の種類は、接着剤層 2 の接着性を損なわない範囲であれば、特に限定されない。有機

50

顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、ジオキサジン系、インジゴチオインジゴ系、ペリノン - ペリレン系、イソインドレニン系、ベンズイミダゾロン系等の顔料が挙げられ、無機顔料としては、カーボンブラック系、酸化チタン系、カドミウム系、鉛系、酸化クロム系、鉄系等の顔料が挙げられ、その他に、マイカ（雲母）の微粉末、魚鱗箔等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

着色剤の中でも、例えば蓄電デバイス用外装材の外観を黒色とするためには、カーボンブラックが好ましい。

【 0 0 4 3 】

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

10

【 0 0 4 4 】

接着剤層 2 における顔料の含有量としては、蓄電デバイス用外装材が着色されれば特に制限されず、例えば $5 \sim 60$ 質量％程度、好ましくは $10 \sim 40$ 質量％が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

接着剤層 2 の厚みは、基材層 1 とバリア層 3 とを接着できれば、特に制限されないが、例えば、約 $1 \mu\text{m}$ 以上、約 $2 \mu\text{m}$ 以上が挙げられ、また、約 $10 \mu\text{m}$ 以下、約 $5 \mu\text{m}$ 以下が挙げられ、好ましい範囲については、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度が挙げられる。

20

【 0 0 4 6 】

[ 着色層 ]

着色層は、基材層 1 とバリア層 3 との間に必要に応じて設けられる層である（図示を省略する）。接着剤層 2 を有する場合には、基材層 1 と接着剤層 2 との間、接着剤層 2 とバリア層 3 との間に着色層を設けてもよい。また、基材層 1 の外側に着色層を設けてもよい。着色層を設けることにより、蓄電デバイス用外装材を着色することができる。

【 0 0 4 7 】

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

30

【 0 0 4 8 】

着色層に含まれる着色剤の具体例としては、[ 接着剤層 2 ] の欄で記載したものと同一ものが例示される。

【 0 0 4 9 】

[ バリア層 3 ]

蓄電デバイス用外装材において、バリア層 3 は、少なくとも水分の浸入を抑止する層である。

【 0 0 5 0 】

バリア層 3 としては、例えば、バリア性を有する金属箔、蒸着膜、樹脂層などが挙げられる。蒸着膜としては金属蒸着膜、無機酸化物蒸着膜、炭素含有無機酸化物蒸着膜などが挙げられ、樹脂層としてはポリ塩化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）を主成分としたポリマー類やテトラフルオロエチレン（TFE）を主成分としたポリマー類やフルオロアルキル基を有するポリマー、およびフルオロアルキル単位を主成分としたポリマー類などのフッ素含有樹脂、エチレンビニルアルコール共重合体などが挙げられる。また、バリア層 3 としては、これらの蒸着膜及び樹脂層の少なくとも 1 層を設けた樹脂フィルムなども挙げられる。バリア層 3 は、複数層設けてもよい。バリア層 3 は、金属材料により構成された層を含むことが好ましい。バリア層 3 を構成する金属材料としては、具体的には、アルミニウム合金、ステンレス鋼、チタン鋼、鋼板などが挙げられ、金属箔として用いる場合は、アルミニウム合金箔及びステンレス鋼箔の少なくとも一方を含むこ

40

50

とが好ましい。

【 0 0 5 1 】

アルミニウム合金箔は、蓄電デバイス用外装材の成形性を向上させる観点から、例えば、焼きなまし処理済みのアルミニウム合金などにより構成された軟質アルミニウム合金箔であることがより好ましく、より成形性を向上させる観点から、鉄を含むアルミニウム合金箔であることが好ましい。鉄を含むアルミニウム合金箔（ 1 0 0 質量 % ）において、鉄の含有量は、 0 . 1 ~ 9 . 0 質量 % であることが好ましく、 0 . 5 ~ 2 . 0 質量 % であることがより好ましい。鉄の含有量が 0 . 1 質量 % 以上であることにより、より優れた成形性を有する蓄電デバイス用外装材を得ることができる。鉄の含有量が 9 . 0 質量 % 以下であることにより、より柔軟性に優れた蓄電デバイス用外装材を得ることができる。軟質アルミニウム合金箔としては、例えば、 J I S H 4 1 6 0 : 1 9 9 4 A 8 0 2 1 H - O、 J I S H 4 1 6 0 : 1 9 9 4 A 8 0 7 9 H - O、 J I S H 4 0 0 0 : 2 0 1 4 A 8 0 2 1 P - O、又は J I S H 4 0 0 0 : 2 0 1 4 A 8 0 7 9 P - O で規定される組成を備えるアルミニウム合金箔が挙げられる。また必要に応じて、ケイ素、マグネシウム、銅、マンガンなどが添加されていてもよい。また軟質化は焼鈍処理などで行うことができる。

10

【 0 0 5 2 】

また、ステンレス鋼箔としては、オーステナイト系、フェライト系、オーステナイト・フェライト系、マルテンサイト系、析出硬化系のステンレス鋼箔などが挙げられる。さらに成形性に優れた蓄電デバイス用外装材を提供する観点から、ステンレス鋼箔は、オーステナイト系のステンレス鋼により構成されていることが好ましい。

20

【 0 0 5 3 】

ステンレス鋼箔を構成するオーステナイト系のステンレス鋼の具体例としては、 S U S 3 0 4、 S U S 3 0 1、 S U S 3 1 6 L などが挙げられ、これら中でも、 S U S 3 0 4 が特に好ましい。

【 0 0 5 4 】

バリア層 3 の厚みは、金属箔の場合、少なくとも水分の浸入を抑止するバリア層としての機能を発揮すればよく、例えば 9 ~ 2 0 0  $\mu$  m 程度が挙げられる。バリア層 3 の厚みは、例えば、好ましくは約 8 5  $\mu$  m 以下、より好ましくは約 5 0  $\mu$  m 以下、さらに好ましくは約 4 0  $\mu$  m 以下、特に好ましくは約 3 5  $\mu$  m 以下が挙げられ、また、好ましくは約 1 0  $\mu$  m 以上、さらに好ましくは約 2 0  $\mu$  m 以上、より好ましくは約 2 5  $\mu$  m 以上が挙げられ、当該厚みの好ましい範囲としては、 1 0 ~ 8 5  $\mu$  m 程度、 1 0 ~ 5 0  $\mu$  m 程度、 1 0 ~ 4 0  $\mu$  m 程度、 1 0 ~ 3 5  $\mu$  m 程度、 2 0 ~ 8 5  $\mu$  m 程度、 2 0 ~ 5 0  $\mu$  m 程度、 2 0 ~ 4 0  $\mu$  m 程度、 2 0 ~ 3 5  $\mu$  m 程度、 2 5 ~ 8 5  $\mu$  m 程度、 2 5 ~ 5 0  $\mu$  m 程度、 2 5 ~ 4 0  $\mu$  m 程度、 2 5 ~ 3 5  $\mu$  m 程度が挙げられる。バリア層 3 がアルミニウム合金箔により構成されている場合、上述した範囲が特に好ましい。また、特に、バリア層 3 がステンレス鋼箔により構成されている場合、ステンレス鋼箔の厚みとしては、好ましくは約 6 0  $\mu$  m 以下、より好ましくは約 5 0  $\mu$  m 以下、さらに好ましくは約 4 0  $\mu$  m 以下、さらに好ましくは約 3 0  $\mu$  m 以下、特に好ましくは約 2 5  $\mu$  m 以下が挙げられ、また、好ましくは約 1 0  $\mu$  m 以上、より好ましくは約 1 5  $\mu$  m 以上が挙げられ、好ましい厚みの範囲としては、 1 0 ~ 6 0  $\mu$  m 程度、 1 0 ~ 5 0  $\mu$  m 程度、 1 0 ~ 4 0  $\mu$  m 程度、 1 0 ~ 3 0  $\mu$  m 程度、 1 0 ~ 2 5  $\mu$  m 程度、 1 5 ~ 6 0  $\mu$  m 程度、 1 5 ~ 5 0  $\mu$  m 程度、 1 5 ~ 4 0  $\mu$  m 程度、 1 5 ~ 3 0  $\mu$  m 程度、 1 5 ~ 2 5  $\mu$  m 程度が挙げられる。

30

40

【 0 0 5 5 】

また、バリア層 3 が金属箔の場合は、溶解や腐食の防止などのために、少なくとも基材層と反対側の面に耐腐食性皮膜を備えていることが好ましい。バリア層 3 は、耐腐食性皮膜を両面に備えていてもよい。ここで、耐腐食性皮膜とは、例えば、ペーマイト処理などの熱水変成処理、化成処理、陽極酸化処理、ニッケルやクロムなどのメッキ処理、コーティング剤を塗工する腐食防止処理をバリア層の表面に行い、バリア層に耐腐食性（例えば耐酸性、耐アルカリ性など）を備えさせる薄膜をいう。耐腐食性皮膜は、具体的には、バリア層の耐酸性を向上させる皮膜（耐酸性皮膜）、バリア層の耐アルカリ性を向上させる皮

50

膜（耐アルカリ性皮膜）などを意味している。耐腐食性皮膜を形成する処理としては、1種類を行ってもよいし、2種類以上を組み合わせを行ってもよい。また、1層だけではなく多層化することもできる。さらに、これらの処理のうち、熱水変成処理及び陽極酸化処理は、処理剤によって金属箔表面を溶解させ、耐腐食性に優れる金属化合物を形成させる処理である。なお、これらの処理は、化成処理の定義に包含される場合もある。また、バリア層3が耐腐食性皮膜を備えている場合、耐腐食性皮膜を含めてバリア層3とする。

#### 【0056】

耐腐食性皮膜は、蓄電デバイス用外装材の成形時において、バリア層（例えば、アルミニウム合金箔）と基材層との間のデラミネーション防止、電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、バリア層表面の溶解、腐食、特にバリア層がアルミニウム合金箔である場合にバリア層表面に存在する酸化アルミニウムが溶解、腐食することを防止し、かつ、バリア層表面の接着性（濡れ性）を向上させ、ヒートシール時の基材層とバリア層とのデラミネーション防止、成形時の基材層とバリア層とのデラミネーション防止の効果を示す。

#### 【0057】

化成処理によって形成される耐腐食性皮膜としては、種々のものが知られており、主には、リン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物、及び希土類酸化物のうち少なくとも1種を含む耐腐食性皮膜などが挙げられる。リン酸塩、クロム酸塩を用いた化成処理としては、例えば、クロム酸クロメート処理、リン酸クロメート処理、リン酸・クロム酸塩処理、クロム酸塩処理などが挙げられ、これらの処理に用いるクロム化合物としては、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などが挙げられる。また、これらの処理に用いるリン化合物としては、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、ポリリン酸などが挙げられる。また、クロメート処理としてはエッチングクロメート処理、電解クロメート処理、塗布型クロメート処理などが挙げられ、塗布型クロメート処理が好ましい。この塗布型クロメート処理は、バリア層（例えばアルミニウム合金箔）の少なくとも内層側の面を、まず、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法、酸活性化法等の周知の処理方法で脱脂処理を行い、その後、脱脂処理面にリン酸Cr（クロム）塩、リン酸Ti（チタン）塩、リン酸Zr（ジルコニウム）塩、リン酸Zn（亜鉛）塩などのリン酸金属塩及びこれらの金属塩の混合体を主成分とする処理液、または、リン酸非金属塩及びこれらの非金属塩の混合体を主成分とする処理液、あるいは、これらと合成樹脂などとの混合物から構成される処理液をロールコート法、グラビア印刷法、浸漬法等の周知の塗工法で塗工し、乾燥する処理である。処理液は例えば、水、アルコール系溶剤、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤など各種溶媒を用いることができ、水が好ましい。また、このとき用いる樹脂成分としては、フェノール系樹脂やアクリル系樹脂などの高分子などが挙げられ、下記一般式（1）～（4）で表される繰り返し単位を有するアミノ化フェノール重合体を用いたクロメート処理などが挙げられる。なお、当該アミノ化フェノール重合体において、下記一般式（1）～（4）で表される繰り返し単位は、1種類単独で含まれていてもよいし、2種類以上の任意の組み合わせであってもよい。アクリル系樹脂は、ポリアクリル酸、アクリル酸メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸マレイン酸共重合体、アクリル酸スチレン共重合体、またはこれらのナトリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩等の誘導体であることが好ましい。特にポリアクリル酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩、又はアミン塩等のポリアクリル酸の誘導体が好ましい。本開示において、ポリアクリル酸とは、アクリル酸の重合体を意味している。また、アクリル系樹脂は、アクリル酸とジカルボン酸又はジカルボン酸無水物との共重合体であることも好ましく、アクリル酸とジカルボン酸又はジカルボン酸無水物との共重合体のアンモニウム塩、ナトリウム塩、又はアミン塩であることも好ましい。アクリル系樹脂は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

#### 【0058】

10

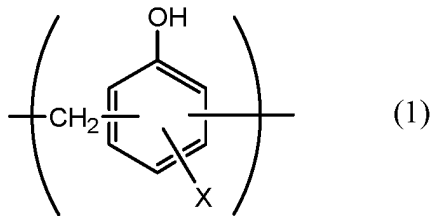
20

30

40

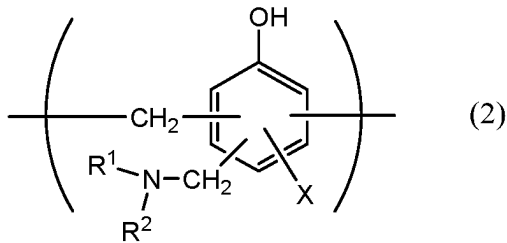
50

## 【化 1】



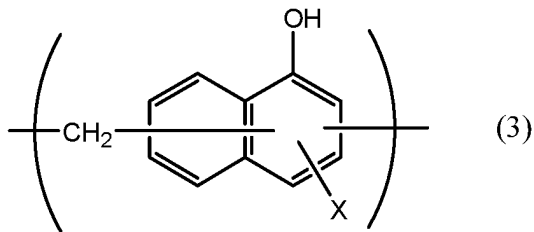
【 0 0 5 9 】

## 【化 2】



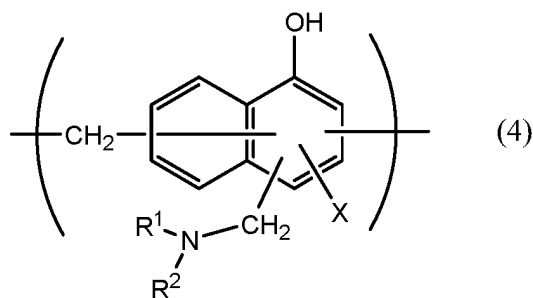
【 0 0 6 0 】

## 【化 3】



【 0 0 6 1 】

## 【化 4】



【 0 0 6 2 】

一般式(1)～(4)中、Xは、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリル基またはベンジル基を示す。また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ同一または異なって、ヒドロキシ基、アルキル基、またはヒドロキシアルキル基を示す。一般式(1)～(4)において、X、R<sup>1</sup>及び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-ブチル基などの炭素数1～4の直鎖または分枝鎖状アルキル基が挙げられる。また、X、R<sup>1</sup>及び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などのヒドロキシ基が1個置換された炭素数1～4の直鎖または分枝鎖状アルキル基が挙げられる。一般式(1)

10

20

30

40

50

～(4)において、X、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>で示されるアルキル基及びヒドロキシアルキル基は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。一般式(1)～(4)において、Xは、水素原子、ヒドロキシ基またはヒドロキシアルキル基であることが好ましい。一般式(1)～(4)で表される繰り返し単位を有するアミノ化フェノール重合体の数平均分子量は、例えば、500～100万程度であることが好ましく、1000～2万程度であることがより好ましい。アミノ化フェノール重合体は、例えば、フェノール化合物又はナフトール化合物とホルムアルデヒドとを重縮合して上記一般式(1)又は一般式(3)で表される繰り返し単位からなる重合体を製造し、次いでホルムアルデヒド及びアミン(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>NH)を用いて官能基(-CH<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)を上記で得られた重合体に導入することにより、製造される。アミノ化フェノール重合体は、1種単独で又は2種以上混合して使用

10

#### 【0063】

耐腐食性皮膜の他の例としては、希土類元素酸化物ゾル、アニオン性ポリマー、カチオン性ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するコーティング剤を塗工するコーティングタイプの腐食防止処理によって形成される薄膜が挙げられる。コーティング剤には、さらにリン酸またはリン酸塩、ポリマーを架橋させる架橋剤を含んでもよい。希土類元素酸化物ゾルには、液体分散媒中に希土類元素酸化物の微粒子(例えば、平均粒径100nm以下の粒子)が分散されている。希土類元素酸化物としては、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ネオジウム、酸化ランタン等が挙げられ、密着性をより向上させる観点から酸化セリウムが好ましい。耐腐食性皮膜に含まれる希土類元素酸化物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。希土類元素酸化物ゾルの液体分散媒としては、例えば、水、アルコール系溶剤、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤など各種溶媒を用いることができ、水が好ましい。カチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンとカルボン酸を有するポリマーからなるイオン高分子錯体、アクリル主骨格に1級アミンをグラフト重合させた1級アミングラフトアクリル樹脂、ポリアリルアミンまたはその誘導体、アミノ化フェノールなどが好ましい。また、アニオン性ポリマーとしては、ポリ(メタ)アクリル酸またはその塩、あるいは(メタ)アクリル酸またはその塩を主成分とする共重合体であることが好ましい。また、架橋剤が、イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシル基、オキサゾリン基のいずれかの官能基を有する化合物とシランカップリング剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。また、前記リン酸またはリン酸塩が、縮合リン酸または縮合リン酸塩であることが好ましい。

20

30

#### 【0064】

耐腐食性皮膜の一例としては、リン酸中に、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化スズなどの金属酸化物や硫酸バリウムの微粒子を分散させたものをバリア層の表面に塗布し、150℃以上で焼付け処理を行うことにより形成したものが挙げられる。

#### 【0065】

耐腐食性皮膜は、必要に応じて、さらにカチオン性ポリマー及びアニオン性ポリマーの少なくとも一方を積層した積層構造としてもよい。カチオン性ポリマー、アニオン性ポリマーとしては、上述したものが挙げられる。

40

#### 【0066】

なお、耐腐食性皮膜の組成の分析は、例えば、飛行時間型2次イオン質量分析法を用いて行うことができる。

#### 【0067】

化成処理においてバリア層3の表面に形成させる耐腐食性皮膜の量については、特に制限されないが、例えば、塗布型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例えば0.5～50mg程度、好ましくは1.0～40mg程度、リン化合物がリン換算で例えば0.5～50mg程度、好ましくは1.0～40mg程度、及びアミノ化フェノール重合体が例えば1.0～200mg程度、好ましくは5.0～150mg程度の割合で含有されていることが望ましい。

50

## 【 0 0 6 8 】

耐腐食性皮膜の厚みとしては、特に制限されないが、皮膜の凝集力や、バリア層や熱融着性樹脂層との密着力の観点から、好ましくは  $1\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$  程度、より好ましくは  $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$  程度、さらに好ましくは  $1\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$  程度が挙げられる。なお、耐腐食性皮膜の厚みは、透過電子顕微鏡による観察、または、透過電子顕微鏡による観察と、エネルギー分散型 X 線分光法もしくは電子線エネルギー損失分光法との組み合わせによって測定することができる。飛行時間型 2 次イオン質量分析法を用いた耐腐食性皮膜の組成の分析により、例えば、Ce と P と O からなる 2 次イオン（例えば、 $\text{Ce}_2\text{PO}_4^+$ 、 $\text{CePO}_4^-$  などの少なくとも 1 種）や、例えば、Cr と P と O からなる 2 次イオン（例えば、 $\text{CrPO}_2^+$ 、 $\text{CrPO}_4^-$  などの少なくとも 1 種）に由来するピークが検出される。

10

## 【 0 0 6 9 】

化成処理は、耐腐食性皮膜の形成に使用される化合物を含む溶液を、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、浸漬法などによって、バリア層の表面に塗布した後に、バリア層の温度が  $70 \sim 200$  程度になるように加熱することにより行われる。また、バリア層に化成処理を施す前に、予めバリア層を、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法などによる脱脂処理に供してもよい。このように脱脂処理を行うことにより、バリア層の表面の化成処理をより効率的に行うことが可能となる。また、脱脂処理にフッ素含有化合物を無機酸で溶解させた酸脱脂剤を用いることで、金属箔の脱脂効果だけでなく不動態である金属のフッ化物を形成させることが可能であり、このような場合には脱脂処理だけを行ってもよい。

20

## 【 0 0 7 0 】

## 〔 熱融着性樹脂層 4 〕

本開示の蓄電デバイス用外装材において、熱融着性樹脂層 4 は、最内層に該当し、蓄電デバイスの組み立て時に熱融着性樹脂層が熱融着して蓄電デバイス素子を密封する機能を発揮する層（シーラント層）である。本開示の蓄電デバイス用外装材 10 において、熱融着性樹脂層 4 は、単層又は複層により構成されており、熱融着性樹脂層 4 のうち、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 が、積層体の表面を構成している。従って、蓄電デバイスの組み立て時に第 1 熱融着性樹脂層 4 1 が熱融着して蓄電デバイス素子を密封する。

## 【 0 0 7 1 】

熱融着性樹脂層 4 が単層により構成されている場合、熱融着性樹脂層 4 は、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 を構成する。図 1 及び図 2 には、熱融着性樹脂層 4 が第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の単層により構成されており、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 が、積層体の表面を構成している積層構成を図示している。

30

## 【 0 0 7 2 】

また、熱融着性樹脂層 4 が複層により構成されている場合、蓄電デバイス用外装材 10 を構成する積層体の表面側から順に、少なくとも、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 及び第 2 熱融着性樹脂層 4 2 を備えている。図 3 から図 5 には、熱融着性樹脂層 4 が第 1 熱融着性樹脂層 4 1 及び第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の複層（2 層）により構成されており、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 が、積層体の表面を構成している積層構成を図示している。

## 【 0 0 7 3 】

熱融着性樹脂層 4 が複層により構成されている場合、熱融着性樹脂層 4 は、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 及び第 2 熱融着性樹脂層 4 2 に加えて、さらに第 3 熱融着性樹脂層、第 4 熱融着性樹脂層などを第 2 熱融着性樹脂層 4 2 のバリア層 3 側に備えていてもよい。熱融着性樹脂層 4 が複層により構成されている場合、熱融着性樹脂層 4 は、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 及び第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の 2 層により構成されていることが好ましい。

40

## 【 0 0 7 4 】

本開示の蓄電デバイス用外装材は、前記熱融着性樹脂層は、前記積層体の積層方向における断面から、押し込み荷重  $100\text{ }\mu\text{N}$  で測定されるナノインデンテーション法による弾性率が、 $1300\text{ MPa}$  以上である層を少なくとも 1 層備えることを特徴としている。本開示の蓄電デバイス用外装材においては、当該弾性率が  $1300\text{ MPa}$  以上であることによ

50

り、熱融着性樹脂層の熱融着部に微小な異物が存在した場合にも、高い絶縁性を発揮することができる。熱融着性樹脂層4が1300MPa以上という高い弾性率を有する層を少なくとも1層備えているため、微小な異物が存在する箇所において熱融着された場合であっても、熱融着樹脂層が薄肉になることを効果的に防止することができる。

#### 【0075】

絶縁性をより一層高める観点から、当該弾性率としては、好ましくは1500MPa以上、より好ましくは1800MPa以上、さらに好ましくは2000MPa以上が挙げられ、また、好ましくは3000MPa以下、より好ましくは2800MPa以下、さらに好ましくは2500MPa以下が挙げられ、好ましい範囲としては、1300～3000MPa程度、1300～2800MPa程度、1300～2500MPa程度、1500～3000MPa程度、1500～2800MPa程度、1500～2500MPa程度、1800～3000MPa程度、1800～2800MPa程度、1800～2500MPa程度、2000～3000MPa程度、2000～2800MPa程度、2000～2600MPa程度が挙げられる。より具体的には、第1熱融着性樹脂層41が1300MPa以上の層である場合には、前記の弾性率が好ましい。また、第1熱融着性樹脂層41及び第2熱融着性樹脂層42が共に1300MPa以上の層である場合には、第1熱融着性樹脂層41の弾性率が2000～2500MPa程度であり、かつ、第2熱融着性樹脂層42の弾性率が2000～2600MPa程度であることが好ましく、さらにこの場合、第2熱融着性樹脂層42の弾性率が、第1熱融着性樹脂層41の弾性率よりも大きいことが好ましい。

#### 【0076】

熱融着性樹脂層4のうち、第1熱融着性樹脂層41及び第2熱融着性樹脂層42の少なくとも一方が、前記弾性率を充足していることが好ましい。熱融着性樹脂層4が第1熱融着性樹脂層41の単層によって構成されている場合には、前記弾性率は、第1熱融着性樹脂層41の弾性率となる。また、熱融着性樹脂層4が、第2熱融着性樹脂層42を有している場合には、第1熱融着性樹脂層41及び第2熱融着性樹脂層42の少なくとも一方が前記弾性率を有していることが好ましく、第1熱融着性樹脂層41及び第2熱融着性樹脂層42の両方が前記弾性率を有していることがより好ましい。また、熱融着性樹脂層4が、第2熱融着性樹脂層42を有している場合、前記弾性率は、第1熱融着性樹脂層41よりも第2熱融着性樹脂層42の方が大きいことが好ましい。

#### 【0077】

熱融着性樹脂層4の前記弾性率は、例えば、当該弾性率の層を構成している樹脂の分子量、融点、軟化点、分子量分布、結晶化度などにより調整可能である。

#### 【0078】

インデンテーション法による熱融着性樹脂層の弾性率の測定は、それぞれ、次のようにして行う。ナノインデント（HYSTRON社製のTriboIndenter TI950）を用いて弾性率を測定する。ナノインデントにおいて、先端がダイヤモンドチップからなる正三角錐（パーコピッチ型）の圧子（HYSTRON社製、TI-0039）を用いる。室温（25℃）において、各蓄電デバイス用外装材をそれぞれ積層方向に切断して、熱融着性樹脂層の断面を露出させる。次に、ナノインデントを用い、熱融着性樹脂層のうち、測定対象とする層の断面に対して、垂直方向に圧子を押し込んだ際の弾性率をそれぞれ測定する。測定条件は、荷重制御方式であり、押込み荷重は100μN一定（10秒で0から100μNまで負荷をかけ、100μNを5秒間保持し、10秒で100から0μNまで除荷する）である。

#### 【0079】

熱融着性樹脂層4のうち、前記弾性率の層を構成している樹脂については、熱融着可能であり、かつ、前記弾性率となることを限度として特に制限されない。以下、第1熱融着性樹脂層41を構成している樹脂を例にして、熱融着性樹脂層4のうち、前記弾性率の層を構成している樹脂について説明する。なお、前記の通り、熱融着性樹脂層4のうち、少なくとも1層が前記弾性率を充足していれば、第1熱融着性樹脂層41が、前記弾性率の層

を構成しなくてもよい。

#### 【0080】

第1熱融着性樹脂層41を構成している樹脂は、ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィンなどのポリオレフィン骨格を含む樹脂が好ましい。第1熱融着性樹脂層41を構成している樹脂がポリオレフィン骨格を含むことは、例えば、赤外分光法、ガスクロマトグラフィー質量分析法などにより分析可能である。また、第1熱融着性樹脂層41を構成している樹脂を赤外分光法で分析すると、無水マレイン酸に由来するピークが検出されることが好ましい。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 $1780\text{ cm}^{-1}$ 付近に無水マレイン酸由来のピークが検出される。第1熱融着性樹脂層41が無水マレイン酸変性ポリオレフィンより構成された層である場合、赤外分光法にて測定すると、無水マレイン酸由来のピークが検出される。ただし、酸変性度が低いとピークが小さくなり検出されない場合がある。その場合は核磁気共鳴分光法にて分析可能である。

10

#### 【0081】

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；エチレン-オレフィン共重合体；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；プロピレン-オレフィン共重合体；エチレン-ブテン-プロピレンのターポリマー等が挙げられる。これらの中でも、ポリプロピレンが好ましい。共重合体である場合のポリオレフィン樹脂は、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。これらポリオレフィン系樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

20

#### 【0082】

また、ポリオレフィンは、環状ポリオレフィンであってもよい。環状ポリオレフィンは、オレフィンと環状モノマーとの共重合体であり、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーであるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、スチレン、ブタジエン、イソブレン等が挙げられる。また、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；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。これらの中でも、好ましくは環状アルケン、さらに好ましくはノルボルネンが挙げられる。

30

#### 【0083】

酸変性ポリオレフィンとは、ポリオレフィンを酸成分でブロック重合又はグラフト重合することにより変性したポリマーである。酸変性されるポリオレフィンとしては、前記のポリオレフィンや、前記のポリオレフィンにアクリル酸若しくはメタクリル酸等の極性分子を共重合させた共重合体、又は、架橋ポリオレフィン等の重合体等も使用できる。また、酸変性に使用される酸成分としては、例えば、マレイン酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸またはその無水物が挙げられる。

40

#### 【0084】

酸変性ポリオレフィンは、酸変性環状ポリオレフィンであってもよい。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、酸成分に代えて共重合することにより、または環状ポリオレフィンに対して酸成分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。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、酸変性に使用される酸成分としては、前記のポリオレフィンの変性に使用される酸成分と同様である。

#### 【0085】

好ましい酸変性ポリオレフィンとしては、カルボン酸またはその無水物で変性されたポリオレフィン、カルボン酸またはその無水物で変性されたポリプロピレン、無水マレイン酸

50

変性ポリオレフィン、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが挙げられる。

【0086】

第1熱融着性樹脂層41は、1種の樹脂単独で形成してもよく、また2種以上の樹脂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。

【0087】

第1熱融着性樹脂層41は、ポリオレフィンを含んでいることが好ましい。例えば、本開示の蓄電デバイス用外装材10において、熱融着性樹脂層4が第1熱融着性樹脂層41及び第2熱融着性樹脂層42を備えている場合、表面を構成している第1熱融着性樹脂層41がポリオレフィンを含んでおり、第2熱融着性樹脂層42が、酸変性ポリオレフィンを含んでいることが好ましい。また、本開示の蓄電デバイス用外装材10において、接着層5を備えている場合、表面を構成している第1熱融着性樹脂層41がポリオレフィンを含んでおり、接着層5は酸変性ポリオレフィンを含んでいることが好ましい。また、接着層5が酸変性ポリオレフィンを含んでおり、第1熱融着性樹脂層がポリオレフィンを含んでおり、第2熱融着性樹脂層がポリオレフィンを含んでいることが好ましく、接着層5が酸変性ポリプロピレンを含んでおり、第1熱融着性樹脂層がポリプロピレンを含んでおり、第2熱融着性樹脂層がポリプロピレンを含んでいることがより好ましい。

10

【0088】

また、第1熱融着性樹脂層41は、必要に応じて滑剤などを含んでいてもよい。第1熱融着性樹脂層41が滑剤を含む場合、蓄電デバイス用外装材の成形性を高め得る。滑剤としては、特に制限されず、公知の滑剤を用いることができる。滑剤は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

20

【0089】

滑剤としては、特に制限されないが、好ましくはアミド系滑剤が挙げられる。滑剤の具体例としては、基材層1で例示したものが挙げられる。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。

【0090】

第1熱融着性樹脂層41の表面に滑剤が存在する場合、その存在量としては、特に制限されないが、蓄電デバイス用外装材の成形性を高める観点からは、好ましくは10～50 mg/m<sup>2</sup>程度、さらに好ましくは15～40 mg/m<sup>2</sup>程度が挙げられる。

【0091】

第1熱融着性樹脂層41の表面に存在する滑剤は、第1熱融着性樹脂層41を構成する樹脂に含まれる滑剤を滲出させたものであってもよいし、第1熱融着性樹脂層41の表面に滑剤を塗布したものであってもよい。

30

【0092】

また、第1熱融着性樹脂層41の厚みとしては、熱融着性樹脂層が熱融着して蓄電デバイス素子を密封する機能を発揮すれば特に制限されない。

【0093】

第1熱融着性樹脂層41の厚みとしては、好ましくは約100 μm以下、約85 μm以下、約60 μm以下が挙げられ、また、5 μm以上、10 μm以上、20 μm以上、30 μm以上、40 μm以上が挙げられ、好ましい範囲としては、5～100 μm程度、5～85 μm程度、5～60 μm程度、10～100 μm程度、10～85 μm程度、10～60 μm程度、20～100 μm程度、20～85 μm程度、20～60 μm程度、30～100 μm程度、30～85 μm程度、30～60 μm程度、40～100 μm程度、40～85 μm程度、40～60 μm程度が挙げられる。

40

【0094】

具体的には、熱融着性樹脂層4が第1熱融着性樹脂層41の単層により構成されている場合、第1熱融着性樹脂層41の厚みとしては、好ましくは約100 μm以下、約85 μm以下、約60 μm以下、約25 μm以下が挙げられ、また、5 μm以上、10 μm以上、20 μm以上、30 μm以上、40 μm以上が挙げられ、好ましい範囲としては、5～100 μm程度、5～85 μm程度、5～60 μm程度、5～25 μm程度、10～100

50

$\mu\text{m}$ 程度、 $10 \sim 85 \mu\text{m}$ 程度、 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 程度、 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、 $20 \sim 85 \mu\text{m}$ 程度、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 程度、 $20 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度、 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、 $30 \sim 85 \mu\text{m}$ 程度、 $30 \sim 60 \mu\text{m}$ 程度、 $40 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、 $40 \sim 85 \mu\text{m}$ 程度、 $40 \sim 60 \mu\text{m}$ 程度が挙げられる。

【0095】

また、熱融着性樹脂層4が第1熱融着性樹脂層41および第2熱融着性樹脂層42を備えている場合、第1熱融着性樹脂層41の厚みとしては、好ましくは約 $85 \mu\text{m}$ 以下、約 $60 \mu\text{m}$ 以下、約 $25 \mu\text{m}$ 以下が挙げられ、また、 $5 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以上、 $30 \mu\text{m}$ 以上、 $40 \mu\text{m}$ 以上が挙げられ、好ましい範囲としては、 $5 \sim 85 \mu\text{m}$ 程度、 $5 \sim 60 \mu\text{m}$ 程度、 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度、 $10 \sim 85 \mu\text{m}$ 程度、 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 程度、 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度、 $20 \sim 85 \mu\text{m}$ 程度、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 程度、 $20 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度、 $30 \sim 85 \mu\text{m}$ 程度、 $30 \sim 60 \mu\text{m}$ 程度、 $40 \sim 85 \mu\text{m}$ 程度、 $40 \sim 60 \mu\text{m}$ 程度が挙げられる。

10

【0096】

熱融着性樹脂層4が第2熱融着性樹脂層42を備えている場合、第2熱融着性樹脂層42を構成している樹脂は、ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィンなどのポリオレフィン骨格を含む樹脂が好ましい。これらの樹脂については、第1熱融着性樹脂層41について説明した樹脂と同じである。第2熱融着性樹脂層42を構成している樹脂がポリオレフィン骨格を含むことは、例えば、赤外分光法、ガスクロマトグラフィー質量分析法などにより分析可能である。また、第2熱融着性樹脂層42を構成している樹脂を赤外分光法で分析すると、無水マレイン酸に由来するピークが検出されることが好ましい。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 $1780 \text{ cm}^{-1}$ 付近に無水マレイン酸由来のピークが検出される。第2熱融着性樹脂層42が無水マレイン酸変性ポリオレフィンより構成された層である場合、赤外分光法にて測定すると、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。

20

【0097】

第1熱融着性樹脂層41と第2熱融着性樹脂層42を構成する樹脂とは、同一であってもよいし、異なってもよいが、異なっていることが好ましい。なお、第1熱融着性樹脂層41と第2熱融着性樹脂層42を構成する樹脂が異なるとは、樹脂の種類が異なる場合や、硬さ、融点、軟化点、結晶化度等の物性が異なっている場合などが挙げられる。具体的には、第2熱融着性樹脂層を構成する樹脂が酸変性ポリオレフィンであって第1熱融着性樹脂層を構成する樹脂がポリオレフィンであるように樹脂の種類が異なっている場合や、第1熱融着性樹脂層と第2熱融着性樹脂層を構成する樹脂が何れもポリオレフィンであるが、各層の硬さが異なっている場合などが挙げられる。

30

【0098】

第2熱融着性樹脂層42は、ポリオレフィンを含んでいることが好ましい。特に、熱融着性樹脂層4が第1熱融着性樹脂層41及び第2熱融着性樹脂層42を備えている場合であって、後述の接着層5を備えている場合、第2熱融着性樹脂層42は、ポリオレフィンを含んでいることが好ましい。また、前述の通り、本開示の蓄電デバイス用外装材10において、熱融着性樹脂層4が第1熱融着性樹脂層41及び第2熱融着性樹脂層42を備えている場合であって、後述の接着層5を備えていない場合、表面を構成している第1熱融着性樹脂層41がポリオレフィンを含んでおり、第2熱融着性樹脂層42が、酸変性ポリオレフィンを含んでいることが好ましい。

40

【0099】

第2熱融着性樹脂層42の厚みとしては、熱融着性樹脂層4が熱融着して蓄電デバイス素子を密封する機能を発揮すれば特に制限されない。

【0100】

蓄電デバイス用外装材の絶縁性を高める観点から、第2熱融着性樹脂層42の厚みは、第

50

1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みよりも大きいことが好ましい。第 1 熱融着性樹脂層 4 1 は、熱融着性に優れるよう、高温で流れやすい樹脂が好ましく用いられる。高温で流れやすい樹脂とするためには、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の MFR や融点や分子量などを適宜調整することが可能である。第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みが第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みよりも大きいことにより、熱融着性樹脂層 4 を熱融着させて形成される熱融着部において、熱融着性樹脂層 4 が熱融着部の内側（蓄電デバイス素子が収容される空間側）に大きく突出することが好適に抑制される。熱融着性樹脂層 4 が熱融着部の内側に大きく突出すると、この突出部（いわゆるポリ溜まり）を起点として、熱融着性樹脂層 4 にクラックが生じて、絶縁性が低下しやすくなる。図 14 には、熱融着性樹脂層 4 の熱融着部の内側に突出部 A が形成された模式的断面図を示す。この断面図に示すように、突出部 A には、端点 A 1, A 2 が存在しており、これら端点 A 1, A 2 は、構造上、クラックの起点になりやすい。従って、熱融着性樹脂層 4 が熱融着部の内側に大きく突出して突出部が形成されると、クラックに起因する絶縁性が低下しやすい。

10

#### 【0101】

熱融着性樹脂層 4 の絶縁性を高める観点から、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みとしては、好ましくは約 100  $\mu\text{m}$  以下、約 85  $\mu\text{m}$  以下、約 60  $\mu\text{m}$  以下が挙げられ、また、5  $\mu\text{m}$  以上、10  $\mu\text{m}$  以上、20  $\mu\text{m}$  以上、30  $\mu\text{m}$  以上、40  $\mu\text{m}$  以上が挙げられ、好ましい範囲としては、5 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、5 ~ 85  $\mu\text{m}$  程度、5 ~ 60  $\mu\text{m}$  程度、10 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、10 ~ 85  $\mu\text{m}$  程度、10 ~ 60  $\mu\text{m}$  程度、20 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、20 ~ 85  $\mu\text{m}$  程度、20 ~ 60  $\mu\text{m}$  程度、30 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、30 ~ 85  $\mu\text{m}$  程度、30 ~ 60  $\mu\text{m}$  程度、40 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、40 ~ 85  $\mu\text{m}$  程度、40 ~ 60  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

20

#### 【0102】

熱融着性樹脂層 4 は、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 及び第 2 熱融着性樹脂層 4 2 に加えて、さらに第 3 熱融着性樹脂層、第 4 熱融着性樹脂層などの他の熱融着性樹脂層を第 2 熱融着性樹脂層 4 2 のバリア層 3 側に備えていてもよい。他の熱融着性樹脂層を構成する樹脂としては、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 で記載したものと同一ものが例示される。また、他の熱融着性樹脂層の厚みとしては、それぞれ、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 で記載した厚みと同様の厚みが例示される。

#### 【0103】

熱融着性樹脂層 4 のうち、弾性率が 1300 MPa 以上である層であって、厚みが最大の層の厚みは、接着層 5 の厚みよりも大きいことが好ましい。

30

#### 【0104】

熱融着性樹脂層 4 の総厚みとしては、好ましくは約 100  $\mu\text{m}$  以下、約 85  $\mu\text{m}$  以下、約 60  $\mu\text{m}$  以下が挙げられ、また、5  $\mu\text{m}$  以上、10  $\mu\text{m}$  以上、20  $\mu\text{m}$  以上、30  $\mu\text{m}$  以上、40  $\mu\text{m}$  以上が挙げられ、好ましい範囲としては、5 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、5 ~ 85  $\mu\text{m}$  程度、5 ~ 60  $\mu\text{m}$  程度、10 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、10 ~ 85  $\mu\text{m}$  程度、10 ~ 60  $\mu\text{m}$  程度、20 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、20 ~ 85  $\mu\text{m}$  程度、20 ~ 60  $\mu\text{m}$  程度、30 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、30 ~ 85  $\mu\text{m}$  程度、30 ~ 60  $\mu\text{m}$  程度、40 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、40 ~ 85  $\mu\text{m}$  程度、40 ~ 60  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

40

#### 【0105】

高温環境で第 1 熱融着性樹脂層に電解液が接触し、第 1 熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で第 1 熱融着性樹脂層が熱融着された場合にも、熱融着によって、より一層高いシール強度を発揮する観点から、下記の方法により、温度差  $T_1$  と温度差  $T_2$  を測定した場合に、温度差  $T_2$  を温度差  $T_1$  で除して得られる値（比  $T_2 / T_1$ ）が、例えば 0.60 以上、さらには 0.70 以上であることがより好ましい。下記の温度差  $T_1$ ,  $T_2$  の測定内容から理解されたとおり、当該比  $T_2 / T_1$  が、上限値である 1.0 に近い程、第 1 熱融着性樹脂層が電解液に接触する前後における融解ピークの開始点（補外融解開始温度）と終了点（補外融解終了温度）の幅の変化が小さいことを意味している（図 9 の模式図を参照）。すなわち、 $T_2$  の値は、通常、 $T_1$  の値以下である。融解ピークの補外融解開始温度と補外

50

融解終了温度の幅の変化が大きくなる要因としては、第1熱融着性樹脂層を構成している樹脂に含まれる低分子量の樹脂が、電解液に接触することにより電解液中に溶出し、電解液に接触した後の第1熱融着性樹脂層の融解ピークの補外融解開始温度と補外融解終了温度の幅が、電解液に接触する前に比して、小さくなることが挙げられる。融解ピークの補外融解開始温度と補外融解終了温度の幅の変化を小さくするための方法の一つとして、第1熱融着性樹脂層を構成している樹脂に含まれる低分子量の樹脂の割合を調整する方法が挙げられる。

#### 【0106】

(温度差 $T_1$ の測定)

JIS K 7121:2012の規定に準拠して、示差走査熱量測定(DSC)を用いて、上記の各蓄電デバイス用外装材の第1熱融着性樹脂層に用いた樹脂について、DSC曲線を得る。得られたDSC曲線から、第1熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 $T_1$ を測定する。

10

#### 【0107】

(温度差 $T_2$ の測定)

温度85℃の環境で、第1熱融着性樹脂層に用いた樹脂を、6フッ化リン酸リチウムの濃度が1mol/lであり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が1:1:1の溶液である電解液中で72時間静置した後、十分に乾燥させる。次に、JIS K 7121:2012の規定に準拠して、示差走査熱量測定(DSC)を用いて、乾燥後のポリプロピレンについて、DSC曲線を得る。次に、得られたDSC曲線から、乾燥後の第1熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 $T_2$ を測定する。

20

#### 【0108】

融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度の測定にあたり、示差走査熱量分析計としては、市販品を用いることができる。また、DSC曲線としては、試験サンプルを-50℃で10分間保持した後、昇温速度10℃/分で200℃まで昇温(1回目)し、200℃で10分間保持した後、降温速度-10℃/分で-50℃まで降温し、-50℃で10分間保持した後、昇温速度10℃/分で200℃まで昇温(2回目)し、200℃で10分間保持し、2回目に200℃まで昇温する際のDSC曲線を用いる。また、温度差 $T_1$ 及び温度差 $T_2$ を測定する際、それぞれのDSC曲線において、120~160℃の範囲に現れる融解ピークのうち、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークについて解析を行う。ピークが重なって2個以上存在していた場合にも、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークについてのみ解析を行う。

30

#### 【0109】

また、補外融解開始温度は、融解ピーク温度の開始点を意味し、低温(65~75℃)側のベースラインを高温側に延長した直線と、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークの低温側の曲線に、勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度とする。補外融解終了温度は、融解ピーク温度の終了点を意味し、高温(170℃)側のベースラインを低温側に延長した直線と、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークの高温側の曲線に、勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度とする。

40

#### 【0110】

本開示の蓄電デバイス用外装材において、高温環境で第1熱融着性樹脂層に電解液が接触し、第1熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で第1熱融着性樹脂層が熱融着された場合にも、熱融着によって、より一層高いシール強度を発揮する観点から、温度差 $T_2$ を温度差 $T_1$ で除して得られる値(比 $T_2/T_1$ )としては、好ましくは0.60以上、より好ましくは0.70以上、さらに好ましくは0.75以上が挙げられ、好ましい範囲としては、0.60~1.0程度、0.70~1.0程度、0.75~1.0程度が挙げられる。また、上限は、例えば1.0である。なお、このような比 $T_2/T_1$ に設定するためには、例えば、第1熱融着性樹脂層41を構成する樹脂の種類、組成、分子量などを調整する。

#### 【0111】

50

また、高温環境で熱融着性樹脂層に電解液が接触し、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着性樹脂層が熱融着された場合にも、熱融着によって、より一層高いシール強度を発揮する観点から、温度差 $T_2$ と温度差 $T_1$ の差の絶対値 $|T_2 - T_1|$ としては、例えば約15以下、好ましくは約10以下、より好ましくは約8以下、さらに好ましくは約7.5以下が挙げられ、好ましい範囲としては、0～15程度、0～10程度、0～8程度、0～7.5程度、1～15程度、1～10程度、1～8程度、1～7.5程度、2～15程度、2～10程度、2～8程度、2～7.5程度、5～15程度、5～10程度、5～8程度、5～7.5程度が挙げられる。なお、当該差の絶対値 $|T_2 - T_1|$ の下限値は、例えば、0、1、2、5などである。なお、当該差の絶対値 $|T_2 - T_1|$ に設定するためには、例えば、第1熱融着性樹脂層41を構成する樹脂の種類、組成、分子量などを調整する。

10

#### 【0112】

また、温度差 $T_1$ としては、好ましくは29～38程度、より好ましくは32～36程度が挙げられる。温度差 $T_2$ としては、好ましくは17～30程度、より好ましくは26～29程度が挙げられる。なお、このような温度差 $T_1$ 、 $T_2$ に設定するためには、例えば、第1熱融着性樹脂層41を構成する樹脂の種類、組成、分子量などを調整する。

#### 【0113】

##### [接着層5]

本開示の蓄電デバイス用外装材において、接着層5は、バリア層3（又は耐腐食性皮膜）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。

20

#### 【0114】

接着層5は、バリア層3と熱融着性樹脂層4とを接着可能である樹脂によって形成される。接着層5の形成に使用される樹脂としては、例えば接着剤層2で例示した接着剤と同様のものが使用できる。なお、接着層5の形成に使用される樹脂としては、ポリオレフィン骨格を含んでいることが好ましく、前述の第1熱融着性樹脂層41で例示したポリオレフィン、酸変性ポリオレフィンが挙げられる。接着層5を構成している樹脂がポリオレフィン骨格を含むことは、例えば、赤外分光法、ガスクロマトグラフィー質量分析法などにより分析可能であり、分析方法は特に問わない。また、接着層5を構成している樹脂を赤外分光法で分析すると、無水マレイン酸に由来するピークが検出されることが好ましい。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 $1780\text{ cm}^{-1}$ 付近に無水マレイン酸由来のピークが検出される。ただし、酸変性度が低いとピークが小さくなり検出されない場合がある。その場合は核磁気共鳴分光法にて分析可能である。

30

#### 【0115】

接着層5は、熱可塑性樹脂や、熱硬化性樹脂の硬化物によって形成することができ、熱可塑性樹脂によって形成されることが好ましい。

#### 【0116】

バリア層3と熱融着性樹脂層4とを強固に接着する観点から、接着層5は、酸変性ポリオレフィンを含むことが好ましい。酸変性ポリオレフィンとしては、カルボン酸またはその無水物で変性されたポリオレフィン、カルボン酸またはその無水物で変性されたポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが特に好ましい。

40

#### 【0117】

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

#### 【0118】

前記の通り、本開示の蓄電デバイス用外装材10において、接着層5を備えている場合、

50

表面を構成している第1熱融着性樹脂層41がポリオレフィンを含んでおり、接着層5は酸変性ポリオレフィンを含んでいることが好ましい。

【0119】

また、接着層5は、酸変性ポリオレフィンと、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種とを含む樹脂組成物の硬化物であることが好ましく、酸変性ポリオレフィンと、イソシアネート基を有する化合物及びエポキシ基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも1種とを含む樹脂組成物の硬化物であることが特に好ましい。また、接着層5は、ポリウレタン、ポリエステル、及びエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ポリウレタン及びエポキシ樹脂を含むことがより好ましい。ポリエステルとしては、例えばアミドエステル樹脂が好ましい。アミドエステル樹脂は、一般的にカルボキシル基とオキサゾリン基の反応で生成する。接着層5は、これらの樹脂のうち少なくとも1種と前記酸変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物の硬化物であることがより好ましい。なお、接着層5に、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、エポキシ樹脂などの硬化剤の未反応物が残存している場合、未反応物の存在は、例えば、赤外分光法、ラマン分光法、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)などから選択される方法で確認することが可能である。

10

【0120】

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

20

【0121】

イソシアネート基を有する化合物としては、特に制限されないが、バリア層3と接着層5との密着性を効果的に高める観点からは、好ましくは多官能イソシアネート化合物が挙げられる。多官能イソシアネート化合物は、2つ以上のイソシアネート基を有する化合物であれば、特に限定されない。多官能イソシアネート系硬化剤の具体例としては、ペンタジイソシアネート(PDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、これらをポリマー化やヌレート化したもの、これらの混合物や他ポリマーとの共重合体などが挙げられる。また、アダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体などが挙げられる。

30

【0122】

接着層5における、イソシアネート基を有する化合物の含有量としては、接着層5を構成する樹脂組成物中、0.1~50質量%の範囲にあることが好ましく、0.5~40質量%の範囲にあることがより好ましい。これにより、バリア層3と接着層5との密着性を効果的に高めることができる。

40

【0123】

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

【0124】

50

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

【0125】

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

10

【0126】

エポキシ樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパンのグリシジルエーテル誘導体、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、変性ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ノボラックグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。エポキシ樹脂は、1 種類単独で使用してもよいし、2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0127】

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

20

【0128】

ポリウレタンとしては、特に制限されず、公知のポリウレタンを使用することができる。接着層 5 は、例えば、2 液硬化型ポリウレタンの硬化物であってもよい。

【0129】

接着層 5 における、ポリウレタンの割合としては、接着層 5 を構成する樹脂組成物中、0.1 ~ 50 質量%の範囲にあることが好ましく、0.5 ~ 40 質量%の範囲にあることがより好ましい。これにより、電解液などのバリア層の腐食を誘発する成分が存在する雰囲気における、バリア層 3 と接着層 5 との密着性を効果的に高めることができる。

30

【0130】

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

【0131】

熱融着性樹脂層 4 の絶縁性を高める観点から、接着層 5 と熱融着性樹脂層 4 の合計厚みとしては、好ましくは約 50  $\mu\text{m}$  以上、より好ましくは約 60  $\mu\text{m}$  以上、さらに好ましくは約 70  $\mu\text{m}$  以上であり、また、好ましくは約 120  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは約 100  $\mu\text{m}$  以下であり、好ましい範囲としては、50 ~ 120  $\mu\text{m}$  程度、50 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、60 ~ 120  $\mu\text{m}$  程度、60 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度、70 ~ 120  $\mu\text{m}$  程度、70 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

40

【0132】

また、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みと、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みの好ましい比は、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みを 1.0 として、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みは、好ましくは 1.5 ~ 6.0 程度、より好ましくは 1.7 ~ 5.5 程度、さらに好ましくは 2.0 ~ 5.0 程度である。また、接着層 5 の厚みと、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みと、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みの好ましい比は、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みを 1.0

50

として、接着層 5 の厚みが 0 . 5 ~ 3 . 0 程度であり第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みが 1 . 5 ~ 6 . 0 程度であることが好ましく、接着層 5 の厚みが 0 . 7 ~ 2 . 3 程度であり第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みが 1 . 7 ~ 5 . 5 程度であることがより好ましく、接着層 5 の厚みが 1 . 0 ~ 2 . 0 程度であり第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みが 2 . 0 ~ 5 . 0 程度であることがさらに好ましい。

【 0 1 3 3 】

また、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みと、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みの好ましい比の具体例としては、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みを 1 . 0 として、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みが、例えば 2 . 0、2 . 7、3 . 0、4 . 0、5 . 0、6 . 0 などが挙げられる。また、接着層 5 の厚みと、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みと、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みの好ましい具体例としては、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みを 1 . 0 として、接着層 5 の厚みが 1 . 0 であり第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みが 2 . 0 であるもの、接着層 5 の厚みが 1 . 7 であり第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みが 2 . 7 であるもの、接着層 5 の厚みが 1 . 3 であり第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みが 3 . 0 であるもの、接着層 5 の厚みが 2 . 0 であり第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みが 5 . 0 であるものなどが挙げられる。

【 0 1 3 4 】

熱融着性樹脂層 4 の絶縁性を高める観点から、接着層 5 の厚みは、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みよりも大きくてもよい。例えば、熱融着性樹脂層 4 が第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の単層により構成されており、かつ、バリア層 3 と第 1 熱融着性樹脂層 4 1 との間に接着層 5 を有している場合、接着層 5 の厚みは、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みよりも大きいことが好ましい。第 1 熱融着性樹脂層 4 1 は、熱融着性に優れるよう、接着層 5 よりも高温で流れやすい樹脂が好ましく用いられる。このような厚みの関係を備えさせることにより、熱融着性樹脂層 4 を構成する一部であり、且つ流れやすい樹脂で構成される第 1 熱融着性樹脂層 4 1 を薄くすることで、蓄電デバイス用外装材の絶縁性を高くすることができる。高温で流れやすい樹脂とするためには、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の M F R や融点や分子量などを適宜調整することが可能である。

【 0 1 3 5 】

また、本開示の蓄電デバイス用外装材 1 0 において、熱融着性樹脂層 4 が第 1 熱融着性樹脂層 4 1 及び第 2 熱融着性樹脂層 4 2 を備えている場合、蓄電デバイス用外装材の絶縁性を高める観点から、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みは、接着層 5 の厚みよりも大きいことが好ましい。第 2 熱融着性樹脂層 4 2 は、接着に寄与する接着層 5 と比較して水分バリア性が良好であるため、このような厚みの関係を備えさせることにより蓄電デバイス用外装材の水分バリア性を向上させることができる。

【 0 1 3 6 】

熱融着性樹脂層の熱融着後に高い絶縁性を発揮する観点から、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の厚みが接着層 5 の厚みよりも大きく、かつ、接着層 5 の厚みが第 1 熱融着性樹脂層 4 1 の厚みよりも大きいことが好ましい。

【 0 1 3 7 】

接着層 5 の厚みは、好ましくは、約 6 0  $\mu\text{m}$  以下、約 5 0  $\mu\text{m}$  以下、約 4 0  $\mu\text{m}$  以下、約 3 0  $\mu\text{m}$  以下、約 2 0  $\mu\text{m}$  以下、約 1 0  $\mu\text{m}$  以下、約 8  $\mu\text{m}$  以下、約 5  $\mu\text{m}$  以下、約 3  $\mu\text{m}$  以下が挙げられ、また、好ましくは、約 0 . 1  $\mu\text{m}$  以上、約 0 . 5  $\mu\text{m}$  以上、約 5  $\mu\text{m}$  以上、約 1 0  $\mu\text{m}$  以上、約 2 0  $\mu\text{m}$  以上が挙げられ、当該厚みの範囲としては、好ましくは、0 . 1 ~ 6 0  $\mu\text{m}$  程度、0 . 1 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  程度、0 . 1 ~ 4 0  $\mu\text{m}$  程度、0 . 1 ~ 3 0  $\mu\text{m}$  程度、0 . 1 ~ 2 0  $\mu\text{m}$  程度、0 . 1  $\mu\text{m}$  ~ 1 0  $\mu\text{m}$  程度、0 . 1 ~ 8  $\mu\text{m}$  程度、0 . 1 ~ 5  $\mu\text{m}$  程度、0 . 1 ~ 3  $\mu\text{m}$  程度、0 . 5 ~ 6 0  $\mu\text{m}$  程度、0 . 5 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  程度、0 . 5 ~ 4 0  $\mu\text{m}$  程度、0 . 5 ~ 3 0  $\mu\text{m}$  程度、0 . 5 ~ 2 0  $\mu\text{m}$  程度、0 . 5  $\mu\text{m}$  ~ 1 0  $\mu\text{m}$  程度、0 . 5 ~ 8  $\mu\text{m}$  程度、0 . 5 ~ 5  $\mu\text{m}$  程度、0 . 5 ~ 3  $\mu\text{m}$  程度、5 ~ 6 0  $\mu\text{m}$  程度、5 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  程度、5 ~ 4 0  $\mu\text{m}$  程度、5 ~ 3 0  $\mu\text{m}$  程度、5 ~ 2 0  $\mu\text{m}$  程度、5  $\mu\text{m}$  ~ 1 0  $\mu\text{m}$  程度、5 ~ 8  $\mu\text{m}$  程度、1 0 ~ 6 0  $\mu\text{m}$  程度、1 0 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  程度、1 0 ~ 4 0  $\mu\text{m}$  程度、1 0 ~ 3 0  $\mu\text{m}$  程度、1 0 ~ 2 0  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。より

具体的には、接着剤層 2 で例示した接着剤や、酸変性ポリオレフィンと硬化剤との硬化物である場合、好ましくは  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  程度、より好ましくは  $1 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  未満、さらに好ましくは  $1 \sim 8 \mu\text{m}$  程度、さらに好ましくは  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  程度、さらに好ましくは  $1 \sim 3 \mu\text{m}$  程度が挙げられる。また、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 で例示した樹脂を用いる場合であれば、好ましくは  $2 \sim 60 \mu\text{m}$  程度、 $2 \sim 50 \mu\text{m}$  程度、 $10 \sim 60 \mu\text{m}$  程度、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$  程度、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$  程度、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$  程度が挙げられる。具体的には、接着層 5 が熱可塑性樹脂により構成されており、当該熱可塑性樹脂の厚みとしては、好ましくは  $2 \sim 60 \mu\text{m}$  程度、 $2 \sim 50 \mu\text{m}$  程度、 $10 \sim 60 \mu\text{m}$  程度、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$  程度、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$  程度、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$  程度が挙げられる。なお、接着層 5 が接着剤層 2 で例示した接着剤や、酸変性ポリオレフィンと硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物である場合、例えば、当該樹脂組成物を塗布し、加熱等により硬化させることにより、接着層 5 を形成することができる。また、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 で例示した樹脂を用いる場合、例えば、熱融着性樹脂層 4 と接着層 5 との押出成形により形成することができる。本開示の蓄電デバイス用外装材 1 0 が、例えば、接着層 5 と、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 と、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 とを備えている場合、接着層 5 と、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 と、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 とは、共押出成形によって積層することができる。すなわち、接着層 5 と、第 2 熱融着性樹脂層 4 2 と、第 1 熱融着性樹脂層 4 1 とは、共押出樹脂層とすることができる。

10

#### 【0138】

本開示の蓄電デバイス用外装材 1 0 において、バリア層 3 の基材層 1 側とは反対側の好ましい積層構成の具体例としては、バリア層 3 側から順に、厚さ  $20 \sim 60 \mu\text{m}$  程度の接着層 5 と、厚さ  $20 \sim 50 \mu\text{m}$  の第 1 熱融着性樹脂層 4 1 とが積層された積層構成；厚さ  $20 \sim 60 \mu\text{m}$  程度の接着層 5 と、厚さ  $20 \sim 40 \mu\text{m}$  の第 1 熱融着性樹脂層 4 1 とが積層された積層構成；厚さ  $5 \sim 30 \mu\text{m}$  程度の接着層 5 と、厚さ  $30 \sim 80 \mu\text{m}$  程度の第 2 熱融着性樹脂層 4 2 と、厚さ  $5 \sim 25 \mu\text{m}$  程度の第 1 熱融着性樹脂層 4 1 とが積層された積層構成；厚さ  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  程度の接着層 5 と、厚さ  $40 \sim 80 \mu\text{m}$  程度の第 2 熱融着性樹脂層 4 2 と、厚さ  $5 \sim 25 \mu\text{m}$  程度の第 1 熱融着性樹脂層 4 1 とが積層された積層構成などが挙げられる。

20

#### 【0139】

本開示の蓄電デバイス用外装材において、接着層 5 は、剛体振り子測定における  $120^\circ$  での対数減衰率  $E$  が例えば  $0.22$  以下、 $0.20$  以下、さらには  $0.18$  以下、さらには  $0.14$  以下、さらには  $0.13$  以下であることが好ましい。本開示においては、 $120^\circ$  における当該対数減衰率  $E$  が例えば  $0.22$  以下、 $0.20$  以下、さらには  $0.18$  以下、さらには  $0.14$  以下、さらには  $0.13$  以下であることにより、熱融着性樹脂層 4 の絶縁性を高めることができる。

30

#### 【0140】

剛体振り子測定における  $120^\circ$  での対数減衰率は、 $120^\circ$  という高温環境における樹脂の硬度を表す指標であり、対数減衰率が小さくなるほど樹脂の硬度が高いことを意味している。 $120^\circ$  という高温での接着層 5 の硬度が高いことにより、熱融着部に微小な異物が存在した状態で熱融着されても、熱融着性樹脂層 4 が薄肉になることが効果的に抑制され、高い絶縁性を発揮することができる。剛体振り子測定においては、樹脂の温度を低温から高温へ上昇させた時の振り子の減衰率を測定する。剛体振り子測定では、一般に、エッジ部を測定対象物の表面に接触させ、左右方向へ振り子運動させて、測定対象物に振動を付与する。本開示の蓄電デバイス用外装材においては、 $120^\circ$  という高温環境における対数減衰率が例えば  $0.22$  以下、 $0.20$  以下、さらには  $0.18$  以下、さらには  $0.14$  以下、さらには  $0.13$  以下という硬い接着層 5 をバリア層 3 と熱融着性樹脂層 4 との間に配置していることにより、熱融着性樹脂層 4 の絶縁性を高めることができる。

40

#### 【0141】

なお、対数減衰率  $E$  は、以下の式によって算出される。

$$E = [ \ln(A_1 / A_2) + \ln(A_2 / A_3) + \cdots + \ln(A_n / A_{n+1}) ] / n$$

50

A : 振幅

n : 波数

【 0 1 4 2 】

本開示の蓄電デバイス用外装材において、熱融着性樹脂層 4 の絶縁性を高める観点から、120 における当該対数減衰率 E としては、例えば 0.10 ~ 0.22 程度、0.10 ~ 0.20 程度、好ましくは 0.10 ~ 0.18 程度、より好ましくは 0.10 ~ 0.16 程度、さらに好ましくは 0.10 ~ 0.14 程度、さらに好ましくは 0.10 ~ 0.13 程度が挙げられる。なお、当該対数減衰率 E に設定するためには、例えば、接着層 5 を構成する樹脂の種類、組成、分子量などを調整する。

【 0 1 4 3 】

対数減衰率 E の測定においては、市販の剛体振り子型物性試験器を用い、接着層 5 に押し当てるエッジ部として円筒型のシリンダエッジ、初期の振幅を 0.3 degree、30 から 200 の温度範囲で昇温速度 3 / 分の条件で接着層 5 に対して剛体振り子物性試験を行う。なお、対数減衰率 E を測定する接着層については、蓄電デバイス用外装材を 15 % 塩酸に浸漬して、基材層及びバリア層を溶解させ、接着層と熱融着性樹脂層のみとなったサンプルを十分に乾燥させて測定対象とする。

【 0 1 4 4 】

また、蓄電デバイスから蓄電デバイス用外装材を取得して、接着層 5 の対数減衰率 E を測定することもできる。蓄電デバイスから蓄電デバイス用外装材を取得して、接着層 5 の対数減衰率 E を測定する場合、成形によって蓄電デバイス用外装材が引き伸ばされていない天面部からサンプルを切り出して測定対象とする。

【 0 1 4 5 】

[ 表面被覆層 6 ]

本開示の蓄電デバイス用外装材は、意匠性、耐電解液性、耐傷性、成形性などの向上の少なくとも一つを目的として、必要に応じて、基材層 1 の上（基材層 1 のバリア層 3 とは反対側）に、表面被覆層 6 を備えていてもよい。表面被覆層 6 は、蓄電デバイス用外装材を用いて蓄電デバイスを組み立てた時に、蓄電デバイス用外装材の最外層側に位置する層である。

【 0 1 4 6 】

表面被覆層 6 は、例えば、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂により形成することができる。

【 0 1 4 7 】

表面被覆層 6 を形成する樹脂が硬化型の樹脂である場合、当該樹脂は、1 液硬化型及び 2 液硬化型のいずれであってもよいが、好ましくは 2 液硬化型である。2 液硬化型樹脂としては、例えば、2 液硬化型ポリウレタン、2 液硬化型ポリエステル、2 液硬化型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中でも 2 液硬化型ポリウレタンが好ましい。

【 0 1 4 8 】

2 液硬化型ポリウレタンとしては、例えば、ポリオール化合物を含有する主剤と、イソシアネート化合物を含有する硬化剤とを含むポリウレタンが挙げられる。好ましくはポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびアクリルポリオール等のポリオールを主剤として、芳香族系又は脂肪族系のポリイソシアネートを硬化剤とした二液硬化型のポリウレタンが挙げられる。また、ポリオール化合物としては、繰り返し単位の末端の水酸基に加えて、側鎖にも水酸基を有するポリエステルポリオールを用いることが好ましい。表面被覆層 6 がポリウレタンにより形成されていることで蓄電デバイス用外装材に優れた電解液耐性が付与される。

【 0 1 4 9 】

表面被覆層 6 は、表面被覆層 6 の表面及び内部の少なくとも一方には、該表面被覆層 6 やその表面に備えさせるべき機能性等に応じて、必要に応じて、前述した滑剤や、アンチブロッキング剤、艶消し剤、難燃剤、酸化防止剤、粘着付与剤、耐電防止剤等の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、平均粒子径が 0.5 nm ~ 5 μm 程度の微粒

10

20

30

40

50

子が挙げられる。添加剤の平均粒子径は、レーザ回折 / 散乱式粒子径分布測定装置で測定されたメジアン径とする。

【 0 1 5 0 】

添加剤は、無機物及び有機物のいずれであってもよい。また、添加剤の形状についても、特に制限されず、例えば、球状、繊維状、板状、不定形、鱗片状などが挙げられる。

【 0 1 5 1 】

添加剤の具体例としては、タルク、シリカ、グラファイト、カオリン、モンモリロナイト、マイカ、ハイドロタルサイト、シリカゲル、ゼオライト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ネオジウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化セリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸リチウム、安息香酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、アルミナ、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、高融点ナイロン、アクリレート樹脂、架橋アクリル、架橋スチレン、架橋ポリエチレン、ベンゾグアナミン、金、アルミニウム、銅、ニッケルなどが挙げられる。添加剤は、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。これらの添加剤の中でも、分散安定性やコストなどの観点から、好ましくはシリカ、硫酸バリウム、酸化チタンが挙げられる。また、添加剤には、表面に絶縁処理、高分散性処理などの各種表面処理を施してもよい。

10

【 0 1 5 2 】

表面被覆層 6 を形成する方法としては、特に制限されず、例えば、表面被覆層 6 を形成する樹脂を塗布する方法が挙げられる。表面被覆層 6 に添加剤を配合する場合には、添加剤を混合した樹脂を塗布すればよい。

20

【 0 1 5 3 】

表面被覆層 6 の厚みとしては、表面被覆層 6 としての上記の機能を発揮すれば特に制限されず、例えば 0 . 5 ~ 1 0  $\mu\text{m}$  程度、好ましくは 1 ~ 5  $\mu\text{m}$  程度が挙げられる。

【 0 1 5 4 】

3. 蓄電デバイス用外装材の製造方法

蓄電デバイス用外装材の製造方法については、本開示の蓄電デバイス用外装材が備える各層を積層させた積層体が得られる限り、特に制限されず、少なくとも、基材層 1、バリア層 3、及び熱融着性樹脂層 4 がこの順となるように積層する工程を備える方法が挙げられる。本開示の蓄電デバイス用外装材 10 の製造方法において、熱融着性樹脂層は、単層又は複層により構成されており、前記熱融着性樹脂層は、前記積層体の積層方向における断面から、押し込み荷重 1 0 0  $\mu\text{N}$  で測定されるナノインデンテーション法による弾性率が 1 3 0 0 M P a 以上である層を少なくとも 1 層備える。本開示の蓄電デバイス用外装材 10 の詳細については、前述の通りである。

30

【 0 1 5 5 】

本開示の蓄電デバイス用外装材の製造方法の一例としては、以下の通りである。まず、基材層 1、接着剤層 2、バリア層 3 が順に積層された積層体（以下、「積層体 A」と表記することもある）を形成する。積層体 A の形成は、具体的には、基材層 1 上又は必要に応じて表面が化成処理されたバリア層 3 に接着剤層 2 の形成に使用される接着剤を、グラビアコート法、ロールコート法などの塗布方法で塗布、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。

40

【 0 1 5 6 】

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 をサーマルラミネート法、押出ラミネート法などの方法により積層すればよい。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、タンデムラミネート法）、（ 2 ）別途、接着層 5 と熱融着性

50

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や、積層体 A のバリア層 3 上に接着層 5 が積層した積層体を形成し、これを熱融着性樹脂層 4 と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 と、予めシート状に製膜した熱融着性樹脂層 4 との間に、溶融させた接着層 5 を流し込みながら、接着層 5 を介して積層体 A と熱融着性樹脂層 4 を貼り合せる方法 ( サンドイッチラミネート法 )、( 4 ) 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溶液コーティングし、乾燥させる方法や、さらには焼き付ける方法などにより積層させ、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 を積層する方法などが挙げられる。

【 0 1 5 7 】

表面被覆層 6 を設ける場合には、基材層 1 のバリア層 3 とは反対側の表面に、表面被覆層 6 を積層する。表面被覆層 6 は、例えば表面被覆層 6 を形成する上記の樹脂を基材層 1 の表面に塗布することにより形成することができる。なお、基材層 1 の表面にバリア層 3 を積層する工程と、基材層 1 の表面に表面被覆層 6 を積層する工程の順番は、特に制限されない。例えば、基材層 1 の表面に表面被覆層 6 を形成した後、基材層 1 の表面被覆層 6 とは反対側の表面にバリア層 3 を形成してもよい。

【 0 1 5 8 】

上記のようにして、必要に応じて設けられる表面被覆層 6 / 基材層 1 / 必要に応じて設けられる接着剤層 2 / バリア層 3 / 必要に応じて設けられる接着層 5 / 熱融着性樹脂層 4 をこの順に備える積層体が形成されるが、必要に応じて設けられる接着剤層 2 及び接着層 5 の接着性を強固にするために、さらに、加熱処理に供してもよい。

【 0 1 5 9 】

蓄電デバイス用外装材において、積層体を構成する各層には、必要に応じて、コロナ処理、プラスト処理、酸化処理、オゾン処理などの表面活性化処理を施すことにより加工適性を向上させてもよい。例えば、基材層 1 のバリア層 3 とは反対側の表面にコロナ処理を施すことにより、基材層 1 表面へのインクの印刷適性を向上させることができる。

【 0 1 6 0 】

#### 4. 蓄電デバイス用外装材の用途

本開示の蓄電デバイス用外装材は、正極、負極、電解質等の蓄電デバイス素子を密封して收容するための包装体中使用される。すなわち、本開示の蓄電デバイス用外装材によって形成された包装体中に、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた蓄電デバイス素子を收容して、蓄電デバイスとすることができる。

【 0 1 6 1 】

具体的には、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた蓄電デバイス素子を、本開示の蓄電デバイス用外装材で、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、蓄電デバイス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、蓄電デバイス用外装材を使用した蓄電デバイスが提供される。なお、本開示の蓄電デバイス用外装材により形成された包装体中に蓄電デバイス素子を收容する場合、本開示の蓄電デバイス用外装材の熱融着性樹脂部分が内側 ( 蓄電デバイス素子と接する面 ) になるようにして、包装体を形成する。

【 0 1 6 2 】

本開示の蓄電デバイス用外装材は、電池 ( コンデンサー、キャパシター等を含む ) などの蓄電デバイスに好適に使用することができる。また、本開示の蓄電デバイス用外装材は、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。本開示の蓄電デバイス用外装材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、全固体電池、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、本開示の蓄電デバイス用外装材の好適な

10

20

30

40

50

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】

【0163】

以下に実施例及び比較例を示して本開示を詳細に説明する。但し本開示は実施例に限定されるものではない。

【0164】

<蓄電デバイス用外装材の製造>

実施例1及び比較例1

基材層として、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ12 $\mu$ m）及び延伸ナイロン（ONy）フィルム（厚さ15 $\mu$ m）を準備し、PETフィルムに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（3 $\mu$ m）、ONyフィルムと接着させた。また、バリア層として、アルミニウム箔（JIS H4160：1994 A8021H-O（厚さ40 $\mu$ m））を用意した。次に、アルミニウム箔の一方面に、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 $\mu$ m）を形成した。次いで、バリア層上の接着剤層と基材層（ONyフィルム側）をドライラミネート法で積層した後、エージング処理を実施することにより、基材層/接着剤層/バリア層の積層体を作製した。アルミニウム箔の両面には、化成処理が施してある。アルミニウム箔の化成処理は、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10mg/m<sup>2</sup>（乾燥質量）となるように、ロールコート法によりアルミニウム箔の両面に塗布し、焼付けすることにより行った。

【0165】

次に、上記で得られた各積層体のバリア層の上に、接着層（厚さ20 $\mu$ m）としての無水マレイン酸変性ポリプロピレンと、第2熱融着性樹脂層（厚さ50 $\mu$ m）としてのランダムポリプロピレンと、第1熱融着性樹脂層（厚さ10 $\mu$ m）としてのランダムポリプロピレンとを共押出しすることにより、バリア層の上に接着層/第2熱融着性樹脂層/第1熱融着性樹脂層とを積層させ、基材層（接着剤を含めて厚さ30 $\mu$ m）/接着剤層（3 $\mu$ m）/バリア層（40 $\mu$ m）/接着層（20 $\mu$ m）/第2熱融着性樹脂層（50 $\mu$ m）/第1熱融着性樹脂層（10 $\mu$ m）が順に積層された蓄電デバイス用外装材を得た。

【0166】

実施例1及び比較例1の第1熱融着性樹脂層及び第2熱融着性樹脂層は、それぞれ、表1に記載の弾性率（ナノインデントを用いて測定された弾性率）を有している。また、実施例1及び比較例1の接着層は、それぞれ、表1に記載の120における対数減衰率E（剛体振り子型物性試験器を用いて測定された値）を有している。

【0167】

実施例2及び比較例2, 3

基材層として、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ12 $\mu$ m）及び延伸ナイロン（ONy）フィルム（厚さ15 $\mu$ m）を準備し、PETフィルムに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（3 $\mu$ m）、ONyフィルムと接着させた。また、バリア層として、アルミニウム箔（JIS H4160：1994 A8021H-O（厚さ40 $\mu$ m））を用意した。次に、アルミニウム箔の一方面に、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 $\mu$ m）を形成した。次いで、バリア層上の接着剤層と基材層（ONyフィルム側）をドライラミネート法で積層した後、エージング処理を実施することにより、基材層/接着剤層/バリア層の積層体を作製した。アルミニウム箔の両面には、化成処理が施してある。アルミニウム箔の化成処理は、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10mg/m<sup>2</sup>（乾燥質量）となるように、ロールコート法によりアルミニウム箔の両面に塗布し、焼付けすることにより行った。

【0168】

次に、上記で得られた各種層体のバリア層の上に、接着層（厚さ 40  $\mu\text{m}$ ）としての無水マレイン酸変性ポリプロピレンと、第 1 熱融着性樹脂層（厚さ 40  $\mu\text{m}$ ）としてのランダムポリプロピレンとを共押出しすることにより、バリア層の上に接着層 / 第 1 熱融着性樹脂層とを積層させ、基材層（接着剤をめて厚さ 30  $\mu\text{m}$ ） / 接着剤層（3  $\mu\text{m}$ ） / バリア層（40  $\mu\text{m}$ ） / 接着層（40  $\mu\text{m}$ ） / 第 1 熱融着性樹脂層（40  $\mu\text{m}$ ）が順に積層された蓄電デバイス用外装材を得た。

【0169】

実施例 2 及び比較例 2, 3 の第 1 熱融着性樹脂層は、それぞれ、表 1 に記載の弾性率（ナノインデントを用いて測定された弾性率）を有している。また、実施例 2 及び比較例 2, 3 の接着層は、それぞれ、表 1 に記載の 120 における対数減衰率  $E$ （剛体振り子型物性試験器を用いて測定された値）を有している。

10

【0170】

#### 実施例 3

基材層として、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ 12  $\mu\text{m}$ ）と延伸ナイロン（ONy）フィルム（厚さ 15  $\mu\text{m}$ ）との積層体の代わりに、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ 25  $\mu\text{m}$ ）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、基材層（厚さ 25  $\mu\text{m}$ ） / 接着剤層（3  $\mu\text{m}$ ） / バリア層（40  $\mu\text{m}$ ） / 接着層（20  $\mu\text{m}$ ） / 第 2 熱融着性樹脂層（50  $\mu\text{m}$ ） / 第 1 熱融着性樹脂層（10  $\mu\text{m}$ ）が順に積層された蓄電デバイス用外装材を得た。

【0171】

20

#### 実施例 4

基材層として、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ 12  $\mu\text{m}$ ）と延伸ナイロン（ONy）フィルム（厚さ 15  $\mu\text{m}$ ）との積層体の代わりに、延伸ナイロン（ONy）フィルム（厚さ 25  $\mu\text{m}$ ）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、基材層（厚さ 25  $\mu\text{m}$ ） / 接着剤層（3  $\mu\text{m}$ ） / バリア層（40  $\mu\text{m}$ ） / 接着層（20  $\mu\text{m}$ ） / 第 2 熱融着性樹脂層（50  $\mu\text{m}$ ） / 第 1 熱融着性樹脂層（10  $\mu\text{m}$ ）が順に積層された蓄電デバイス用外装材を得た。

【0172】

#### 実施例 5

接着層、第 1 熱融着性樹脂層、及び第 2 熱融着性樹脂層の厚みを、それぞれ、表 2 に記載の値に設定したこと以外は、実施例 1 と同様にして、基材層（接着剤を含めて厚さ 30  $\mu\text{m}$ ） / 接着剤層（3  $\mu\text{m}$ ） / バリア層（40  $\mu\text{m}$ ） / 接着層（20  $\mu\text{m}$ ） / 第 2 熱融着性樹脂層（40  $\mu\text{m}$ ） / 第 1 熱融着性樹脂層（20  $\mu\text{m}$ ）が順に積層された蓄電デバイス用外装材を得た。

30

【0173】

#### 実施例 6

接着層、第 1 熱融着性樹脂層、及び第 2 熱融着性樹脂層の厚みを、それぞれ、表 2 に記載の値に設定したこと以外は、実施例 1 と同様にして、基材層（接着剤を含めて厚さ 30  $\mu\text{m}$ ） / 接着剤層（3  $\mu\text{m}$ ） / バリア層（40  $\mu\text{m}$ ） / 接着層（20  $\mu\text{m}$ ） / 第 2 熱融着性樹脂層（45  $\mu\text{m}$ ） / 第 1 熱融着性樹脂層（15  $\mu\text{m}$ ）が順に積層された蓄電デバイス用外装材を得た。

40

【0174】

#### 実施例 7

接着層、第 1 熱融着性樹脂層、及び第 2 熱融着性樹脂層の厚みを、それぞれ、表 2 に記載の値に設定したこと以外は、実施例 1 と同様にして、基材層（接着剤を含めて厚さ 30  $\mu\text{m}$ ） / 接着剤層（3  $\mu\text{m}$ ） / バリア層（40  $\mu\text{m}$ ） / 接着層（25  $\mu\text{m}$ ） / 第 2 熱融着性樹脂層（40  $\mu\text{m}$ ） / 第 1 熱融着性樹脂層（15  $\mu\text{m}$ ）が順に積層された蓄電デバイス用外装材を得た。

【0175】

#### 比較例 4

50

接着層、第 1 熱融着性樹脂層、及び第 2 熱融着性樹脂層の厚みを、それぞれ、表 2 に記載の値に設定したこと以外は、比較例 1 と同様にして、基材層（接着剤を含めて厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$ ）／接着剤層（ $3\text{ }\mu\text{m}$ ）／バリア層（ $40\text{ }\mu\text{m}$ ）／接着層（ $20\text{ }\mu\text{m}$ ）／第 2 熱融着性樹脂層（ $40\text{ }\mu\text{m}$ ）／第 1 熱融着性樹脂層（ $20\text{ }\mu\text{m}$ ）が順に積層された蓄電デバイス用外装材を得た。

【0176】

#### 比較例 5

接着層、第 1 熱融着性樹脂層、及び第 2 熱融着性樹脂層の厚みを、それぞれ、表 2 に記載の値に設定したこと以外は、比較例 1 と同様にして、基材層（接着剤を含めて厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$ ）／接着剤層（ $3\text{ }\mu\text{m}$ ）／バリア層（ $40\text{ }\mu\text{m}$ ）／接着層（ $20\text{ }\mu\text{m}$ ）／第 2 熱融着性樹脂層（ $45\text{ }\mu\text{m}$ ）／第 1 熱融着性樹脂層（ $15\text{ }\mu\text{m}$ ）が順に積層された蓄電デバイス用外装材を得た。

【0177】

#### 比較例 6

接着層、第 1 熱融着性樹脂層、及び第 2 熱融着性樹脂層の厚みを、それぞれ、表 2 に記載の値に設定したこと以外は、比較例 1 と同様にして、基材層（接着剤を含めて厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$ ）／接着剤層（ $3\text{ }\mu\text{m}$ ）／バリア層（ $40\text{ }\mu\text{m}$ ）／接着層（ $25\text{ }\mu\text{m}$ ）／第 2 熱融着性樹脂層（ $40\text{ }\mu\text{m}$ ）／第 1 熱融着性樹脂層（ $15\text{ }\mu\text{m}$ ）が順に積層された蓄電デバイス用外装材を得た。

【0178】

< インデンテーション法による熱融着性樹脂層の弾性率の測定 >

ナノインデント（HYSTRON社製のTriboIndenter TI950）を用いて、それぞれ、第 1 熱融着性樹脂層及び第 2 熱融着性樹脂層の弾性率を測定した。ナノインデントにおいて、先端がダイヤモンドチップからなる正三角錐（パークピッチ型）の圧子（HYSTRON社製、TI-0039）を用いた。室温（ $25^\circ\text{C}$ ）において、実施例及び比較例で得られた各蓄電デバイス用外装材をそれぞれ積層方向に切断して、第 1 熱融着性樹脂層及び第 2 熱融着性樹脂層の断面を露出させた。次に、ナノインデントを用い、第 1 熱融着性樹脂層及び第 2 熱融着性樹脂層の断面に対して、それぞれ、垂直方向に圧子を押し込んだ際の弾性率を、それぞれ測定した。測定条件は、荷重制御方式であり、押込み荷重は  $100\text{ }\mu\text{N}$  一定（ $10$  秒で  $0$  から  $100\text{ }\mu\text{N}$  まで負荷をかけ、 $100\text{ }\mu\text{N}$  を  $5$  秒間保持し、 $10$  秒で  $100$  から  $0\text{ }\mu\text{N}$  まで除荷する）とした。結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0179】

< 接着層の対数減衰率 E の測定 >

上記で得られた実施例 1 ～ 4 及び比較例 1, 2 の蓄電デバイス用外装材を、幅（TD: Transverse Direction） $15\text{ mm}$  × 長さ（MD: Machine Direction） $150\text{ mm}$  の長方形に裁断して試験サンプル（蓄電デバイス用外装材 10）とした。なお、蓄電デバイス用外装材の MD が、アルミニウム合金箔の圧延方向（RD）に対応し、蓄電デバイス用外装材の TD が、アルミニウム合金箔の TD に対応しており、アルミニウム合金箔の圧延方向（RD）は圧延目により判別できる。アルミニウム合金箔の圧延目により蓄電デバイス用外装材の MD が特定できない場合は、次の方法により特定することができる。蓄電デバイス用外装材の MD の確認方法として、蓄電デバイス用外装材の熱融着性樹脂層の断面を電子顕微鏡で観察し海島構造を確認し、熱融着性樹脂層の厚み方向と垂直な方向の島の形状の径の平均が最大であった断面と平行な方向を MD と判断することができる。具体的には、熱融着性樹脂層の長さ方向の断面と、当該長さ方向の断面と平行な方向から  $10$  度ずつ角度を変更し、長さ方向の断面と垂直な方向までの各断面（合計  $10$  の断面）について、それぞれ、電子顕微鏡写真で観察して海島構造を確認する。次に、各断面において、それぞれ、個々の島の形状を観察する。個々の島の形状について、熱融着性樹脂層の厚み方向とは垂直方向の最左端と、当該垂直方向の最右端とを結ぶ直線距離を径  $y$  とする。各断面において、島の形状の当該径  $y$  が大きい順に上位 20

個の径  $y$  の平均を算出する。島の形状の当該径  $y$  の平均が最も大きかった断面と平行な方向を MD と判断する。剛体振り子測定による対数減衰率  $E$  の測定方法を説明するための模式図を図 7 に示す。剛体振り子型物性試験器（型番：RPT-3000W 株式会社エー・アンド・デイ社製）を用い、振り子 30 のフレームには FRB-100、エッジ部の円筒型シリンダエッジ 30a には RBP-060、冷熱ブロック 31 には CHB-100、また、振動変位検出器 32、錘 33 を使用し、初期の振幅を  $0.3 \text{ degree}$  とした。冷熱ブロック 31 上に試験サンプルの測定面（接着層）を上方に向けて載置し、測定面上に振り子 30 付き円筒型シリンダエッジ 30a の軸線方向が試験サンプルの MD の方向に直交するように設置した。また、測定中の試験サンプルの浮きや反りを防ぐために、試験サンプルの測定結果に影響のない箇所にテープを貼りつけて冷熱ブロック 31 上に固定した。円筒型シリンダエッジ 30a を、接着層の表面に接触させた。次に、冷熱ブロック 31 を用いて昇温速度  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$  にて  $30$  から  $200$  の温度範囲で接着層の対数減衰率  $E$  の測定を行った。試験サンプル（蓄電デバイス用外装材 10）の接着層の表面温度が  $120$  となった状態での対数減衰率  $E$  を採用した。（一度測定した試験サンプルは使用せず、新たに裁断したものをを用いて 3 回（ $N=3$ ）測定した平均値を用いた。）接着層については、上記で得られた実施例 1～4 及び比較例 1, 2 の各蓄電デバイス用外装材を  $15\%$  塩酸に浸漬して、基材層及びアルミニウム箔を溶解させ、接着層と熱融着性樹脂層のみとなった試験サンプルを十分に乾燥させて対数減衰率  $E$  の測定を行った。 $120$  における対数減衰率  $E$  をそれぞれ表 1 に示す。（なお、対数減衰率  $E$  は、以下の式によって算出される。

$$E = [ \ln(A_1/A_2) + \ln(A_2/A_3) + \dots + \ln(A_n/A_{n+1}) ] / n$$

A：振幅

n：波数

【0180】

[絶縁性評価（ワイヤー短絡試験）]

図 13 に示すように、上記の製造例で得られた各蓄電デバイス用外装材を裁断し、幅  $40 \text{ mm}$  × 長さ  $100 \text{ mm}$  の短冊片を作製して、これを試験サンプル（蓄電デバイス用外装材 10）とした（図 13（a））。一方、幅  $30 \text{ mm}$  長さ  $100 \text{ mm}$  厚み  $100 \text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウム板 12 の幅方向の中央に、直径  $25 \text{ }\mu\text{m}$  長さ  $70 \text{ mm}$  のステンレス製ワイヤー 11 を配置した（図 13（b））。次に、試験サンプルの熱融着性樹脂層側と、アルミニウム板 12 のワイヤー 11 側とが対向するように配置した（図 13（c））。このとき、試験サンプルの幅方向の中央とアルミニウム板 12 の幅方向の中央が一致するようにした。次に、テスターのプラス極をアルミニウム板 12 に、マイナス極を試験サンプルにそれぞれ接続した。テスターのマイナス極については、ワニ口クリップを試験サンプルの基材層側からバリア層に到達するように挟み込み、テスターのマイナス極とバリア層とを電氣的に接続させた。テスターは印加電圧  $100 \text{ V}$ 、抵抗  $200 \text{ M}$  以下となったとき導通（短絡）信号が発するよう準備した。次にテスター間に  $100 \text{ V}$  の電圧をかけ、ステンレス製ワイヤー 11 がアルミニウム板 12 と試験サンプルとの間に介在した状態で、ワイヤーに直交するように  $190$ 、 $1 \text{ MPa}$ 、幅  $7 \text{ mm}$  でヒートシール（図 13（c）の斜線部がヒートシール部 S である）し、短絡信号が発するまでの時間を計測した。5 回測定し、最長、最短の 1 点ずつを排除した 3 点の平均値とした。結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0181】

<熱融着部の断面構造の観察>

各蓄電デバイス用外装材を、幅  $7 \text{ mm}$ 、温度  $190$ 、圧力  $0.5 \text{ MPa}$ 、3 秒間の条件で熱と圧力を加えて、熱融着性樹脂層を熱融着させて、前記熱融着部を形成した。次に、ミクロトームを用いて、熱融着部を厚み方向に切断し、得られた断面を顕微鏡で観察した。顕微鏡はキーエンス社製 VK-9710 を使用した。参考のため、実施例 1, 2 及び比較例 1 の断面の顕微鏡写真をそれぞれ図 10（実施例 1）、図 11（実施例 2）、及び図 12（比較例 1）に示す。なお、図 10～12 の顕微鏡写真には、それぞれ、基材層 1、

接着剤層 2、バリア層 3、接着層 5、第 1 熱融着性樹脂層 4 1、及び第 2 熱融着性樹脂層 4 2 の位置を示した。

【 0 1 8 2 】

また、顕微鏡写真に基づいて、熱融着部の断面構造を以下の基準により評価した。結果を表 1 及び表 2 に示す。なお、以下の評価 A , B は、第 1 熱融着性樹脂層を熱融着させた際の潰れが効果的に抑制されていると評価される。

A : 熱融着部において、熱融着性樹脂層が内側（蓄電デバイス用外装材が収容される空間側）に突出していない

B : 熱融着部において、熱融着性樹脂層が内側（蓄電デバイス用外装材が収容される空間側）に僅かに突出している

C : 熱融着部において、熱融着性樹脂層が内側（蓄電デバイス用外装材が収容される空間側）に大きく突出している

【 0 1 8 3 】

【表 1】

	厚さ (μm)			ナノインデントを用いて測定された弾性率(MPa)		接着層の 120℃での対数減衰率 ΔE	絶縁性評価 ワイヤー短絡試験 (短絡までの時間 (秒))	熱融着部の断面構造
	接着層	第 2 熱融着性樹脂層	第 1 熱融着性樹脂層	第 2 熱融着性樹脂層	第 1 熱融着性樹脂層			
実施例 1	20	50	10	2577.3	2379.0	0.12	28	A
実施例 2	40	-	40	-	2379.0	0.15	19	A
実施例 3	20	50	10	2577.3	2379.0	0.12	28	A
実施例 4	20	50	10	2577.3	2379.0	0.12	27	A
比較例 1	20	50	10	875.8	818.1	0.23	14	C
比較例 2	40	-	40	-	875.8	0.23	13	C
比較例 3	40	-	40	-	818.1	-	11	C

【 0 1 8 4 】

【表 2】

	厚さ (μm)			ナノインデントを用いて測定された弾性率(MPa)		絶縁性評価 ワイヤー短絡試験 (短絡までの時間 (秒))	熱融着部の断面構造
	接着層	第 2 熱融着性樹脂層	第 1 熱融着性樹脂層	第 2 熱融着性樹脂層	第 1 熱融着性樹脂層		
実施例 5	20	40	20	2577.3	2379.0	28	A
実施例 6	20	45	15	2577.3	2379.0	28	A
実施例 7	25	40	15	2577.3	2379.0	28	A
比較例 4	20	40	20	875.8	818.1	14	C
比較例 5	20	45	15	875.8	818.1	14	C
比較例 6	25	40	15	875.8	818.1	14	C

【 0 1 8 5 】

表 1 及び表 2 に示される結果から、実施例 1 ~ 7 の蓄電デバイス用外装材は、比較例 1 ~ 6 に比べ、ワイヤー短絡試験における短絡までの時間が長いことから、熱融着性樹脂層の熱融着部に微小な異物が存在した場合にも、高い絶縁性を発揮することが分かる。

【 0 1 8 6 】

< 融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度の測定 >

以下の方法により、上記の実施例 2 及び比較例 2 の蓄電デバイス用外装材の第 1 熱融着性樹脂層に用いたポリプロピレンについて、融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度を測定し、補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差  $T_1$  ,  $T_2$  を測定し、

得られた温度差  $T_1$ 、 $T_2$  の値から、これらの比 ( $T_2 / T_1$ ) 及び差の絶対値  $|T_2 - T_1|$  を算出した。結果を表 3 に示す。

【0187】

(温度差  $T_1$  の測定)

JIS K 7121:2012 の規定に準拠して、示差走査熱量測定 (DSC) を用いて、上記の実施例 2 及び比較例 2 の蓄電デバイス用外装材の第 1 熱融着性樹脂層に用いたポリプロピレンについて、DSC 曲線を得た。得られた DSC 曲線から、第 1 熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差  $T_1$  を測定した。

【0188】

(温度差  $T_2$  の測定)

温度 85 の環境で、第 1 熱融着性樹脂層に用いたポリプロピレンを、6 フッ化リン酸リチウムの濃度が 1 mol/l であり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が 1:1:1 の溶液である電解液中で 72 時間静置した後、十分に乾燥させた。次に、JIS K 7121:2012 の規定に準拠して、示差走査熱量測定 (DSC) を用いて、乾燥後のポリプロピレンについて、DSC 曲線を得た。次に、得られた DSC 曲線から、乾燥後の第 1 熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差  $T_2$  を測定した。

【0189】

融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度の測定にあたり、示差走査熱量分析計としては、TA インストルメント社製 Q200 を用いた。また、DSC 曲線としては、試験サンプルを -50 で 10 分間保持した後、昇温速度 10 / 分で 200 まで昇温 (1 回目) し、200 で 10 分間保持した後、降温速度 -10 / 分で -50 まで降温し、-50 で 10 分間保持した後、昇温速度 10 / 分で 200 まで昇温 (2 回目) し、200 で 10 分間保持し、2 回目に 200 まで昇温する際の DSC 曲線を用いた。また、温度差  $T_1$  及び温度差  $T_2$  を測定する際、それぞれの DSC 曲線において、120 ~ 160 の範囲に現れる融解ピークのうち、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークについて解析を行った。ピークが重なって 2 個以上存在していた場合にも、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークについてのみ解析を行った。

【0190】

また、補外融解開始温度は、融解ピーク温度の開始点を意味し、低温 (65 ~ 75) 側のベースラインを高温側に延長した直線と、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークの低温側の曲線に、勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度とした。補外融解終了温度は、融解ピーク温度の終了点を意味し、高温 (170) 側のベースラインを低温側に延長した直線と、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークの高温度側の曲線に、勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度とした。

【0191】

< 電解液接触前のシール強度の測定 >

下記の < 電解液接触後のシール強度の測定 > において、試験サンプルに電解液を注入しないこと以外は、同様にして引張強度 (シール強度) を測定した。熱融着した部分が完全に剥離されるまでの最大引張強度を、電解液接触前のシール強度とする。なお、表 4 において、電解液接触前のシール強度を、85 での電解液の接触時間が 0 h でのシール強度として記載している。

【0192】

< 電解液接触後のシール強度の測定 >

図 8 の模式図に示すように、上記で得られた実施例 2 及び比較例 2 の蓄電デバイス用外装材を、幅 (x 方向) 100 mm × 長さ (z 方向) 200 mm の長方形に裁断して試験サンプル (蓄電デバイス用外装材 10) とした (図 8 a)。試験サンプル (蓄電デバイス用外装材 10) を、z 方向の中心で折り返して、熱融着性樹脂層側が重なるようにした (図 8 b)。次に、折り返した試験サンプルの x 方向の両端をヒートシールにて封止 (温度 190、面圧 2.0 MPa、時間 3 秒間) し、開口部 E を 1 箇所備える袋状に成形した (図

10

20

30

40

50

8 c)。次に、袋状に成形された試験サンプルの開口部 E から電解液（6 フッ化リン酸リチウムの濃度が  $1 \text{ mol/l}$  であり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が  $1:1:1$  である溶液）を  $6 \text{ g}$  注入し（図 8 d）、開口部 E の端部をヒートシールにて封止（温度  $190^\circ\text{C}$ 、面圧  $2.0 \text{ MPa}$ 、時間 3 秒間）した（図 8 e）。次に、袋状の試験サンプルの折り返した部分を下にして、温度  $85^\circ\text{C}$  の環境で所定の保管時間（電解液に接触させる時間であり、0 時間、24 時間、72 時間）静置した。次に、試験サンプルの端部を切断して（図 8 e）、電解液を全て排出した。次に、熱融着性樹脂層の表面に電解液が付着した状態で、試験サンプルの上下面を金属板  $20 (7 \text{ mm 幅})$  で挟み、温度  $190^\circ\text{C}$ 、面圧  $1.0 \text{ MPa}$ 、時間 3 秒間の条件で熱融着性樹脂層を熱融着させた（図 8 f）。次に、幅（x 方向） $15 \text{ mm}$  でのシール強度が測定できるように、試験サンプルを両刃型サンプルカッターで幅  $15 \text{ mm}$  に切りとった（図 8 f、g）。次に、T 字剥離となるようにして、引張試験機（島津製作所製、AGS-xplus（商品名））を用い、温度  $25^\circ\text{C}$  の環境で、引張速度  $300 \text{ mm/分}$ 、剥離角  $180^\circ$ 、チャック間距離  $50 \text{ mm}$  の条件で熱融着した界面を剥離させて、引張強度（シール強度）を測定した（図 6）。熱融着した部分が完全に剥離されるまで（剥離されるまでの距離は、金属板の幅である  $7 \text{ mm}$ ）の最大引張強度を、電解液接触後のシール強度とした。

【0193】

電解液接触前のシール強度を基準（ $100\%$ ）として、電解液に接触させた後におけるシール強度の保持率（ $\%$ ）を表 4 に示した。

【0194】

【表 3】

	85℃での電解液への接触	融解ピーク温度			比 $T_2/T_1$	差の絶対値 $ T_2-T_1 $
		開始点 (℃)	終了点 (℃)	開始点と終了点の温度差 (℃)		
実施例 2	前	126.3	161.0	$T_1=34.7$	0.79	7.2
	後	128.1	155.6	$T_2=27.5$		
比較例 2	前	126.9	157.5	$T_1=30.6$	0.59	12.6
	後	131.4	149.4	$T_2=18.0$		

【0195】

【表 4】

		85℃での電解液への接触時間		
		0h	24h	72h
実施例 2	シール強度 (N/15mm)	140	140	140
	保持率(%)	100	100	100
比較例 2	シール強度 (N/15mm)	132	107	82
	保持率(%)	100	81	62

【0196】

表 3、4 に示される結果から、実施例 2 の蓄電デバイス用外装材は、温度差  $T_2$  を温度差  $T_1$  で除して得られる値が、 $0.60$  以上であり、高温環境で熱融着性樹脂層に電解液が接触し、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着性樹脂層が熱融着された場合にも

、熱融着によって高いシール強度を発揮することが分かる。

【0197】

以上の通り、本開示は、以下に示す態様の発明を提供する。

項1． 少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成されており、

前記熱融着性樹脂層は、単層又は複層により構成されており、

前記熱融着性樹脂層は、前記積層体の積層方向における断面から、押し込み荷重  $100\mu\text{N}$  で測定されるナノインデンテーション法による弾性率が、 $1300\text{MPa}$  以上である層を少なくとも1層備える、蓄電デバイス用外装材。

項2． 前記バリア層と前記熱融着性樹脂層との間に、接着層を備えている、項1に記載の蓄電デバイス用外装材。

10

項3． 前記熱融着性樹脂層のうち、前記弾性率が  $1300\text{MPa}$  以上である層であって、厚みが最大の層の厚みは、前記接着層の厚みよりも大きい、項2に記載の蓄電デバイス用外装材。

項4． 前記接着層は、熱可塑性樹脂により構成されている、項2又は3に記載の蓄電デバイス用外装材。

項5． 前記接着層は、剛体振り子測定における  $120^\circ$  での対数減衰率  $E$  が  $0.22$  以下である、項2～4のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材。

項6． 前記熱融着性樹脂層が、前記積層体の表面側から順に、第1熱融着性樹脂層及び第2熱融着性樹脂層を備えており、

20

前記第2熱融着性樹脂層の厚みが、前記接着層の厚みよりも大きい、項2～5のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材。

項7． 前記熱融着性樹脂層が、前記積層体の表面側から順に、第1熱融着性樹脂層及び第2熱融着性樹脂層を備えており、

前記第2熱融着性樹脂層の厚みが、前記第1熱融着性樹脂層の厚みよりも大きい、項1～6のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材。

項8． 前記熱融着性樹脂層が、前記積層体の表面側から順に、第1熱融着性樹脂層及び第2熱融着性樹脂層を備えており、

前記第1熱融着性樹脂層と前記第2熱融着性樹脂層とが、異なる樹脂により構成されている、項1～7のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材。

30

項9． 前記バリア層と前記熱融着性樹脂層との間に、接着層を備えており、

前記熱融着性樹脂層が、前記積層体の表面側から順に、第1熱融着性樹脂層及び第2熱融着性樹脂層を備えており、

前記接着層と、前記第1熱融着性樹脂層と、前記第2熱融着性樹脂層とが、共押出樹脂層である、項1～8のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材。

項10． 前記熱融着性樹脂層が、前記積層体の表面を構成している第1熱融着性樹脂層を備えており、

下記の方法により、前記第1熱融着性樹脂層の温度差  $T_1$  と温度差  $T_2$  を測定し、前記温度差  $T_2$  を前記温度差  $T_1$  で除して得られる値が、 $0.60$  以上である、請求項1～9のいずれかに記載の蓄電デバイス用外装材。

40

(温度差  $T_1$  の測定)

示差走査熱量測定により、前記第1熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差  $T_1$  を測定する。

(温度差  $T_2$  の測定)

温度  $85^\circ\text{C}$  の環境において、前記第1熱融着性樹脂層を、6フッ化リン酸リチウムの濃度が  $1\text{mol/l}$  であり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が  $1:1:1$  の溶液である電解液中で72時間静置した後、乾燥させる。示差走査熱量測定により、乾燥後の前記第1熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差  $T_2$  を測定する。

項11． 前記第1熱融着性樹脂層の表面に滑剤が存在している、項6～10のいずれか

50

に記載の蓄電デバイス用外装材。

項 1 2 . 少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層と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は、単層又は複層により構成されており、

前記熱融着性樹脂層は、前記積層体の積層方向における断面から、押し込み荷重  $100\ \mu\text{N}$  で測定されるナノインデンテーション法による弾性率が、 $1300\ \text{MPa}$  以上である層を少なくとも 1 層備える、蓄電デバイス用外装材の製造方法。

項 1 3 . 少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた蓄電デバイス素子が、項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の蓄電デバイス用外装材により形成された包装体中に収容されている、蓄電デバイス。

10

【符号の説明】

【0198】

1 基材層

2 接着剤層

3 バリア層

4 熱融着性樹脂層

5 接着層

6 表面被覆層

10 蓄電デバイス用外装材

41 第 1 熱融着性樹脂層

20

42 第 2 熱融着性樹脂層

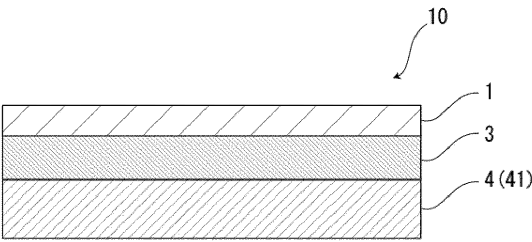
30

40

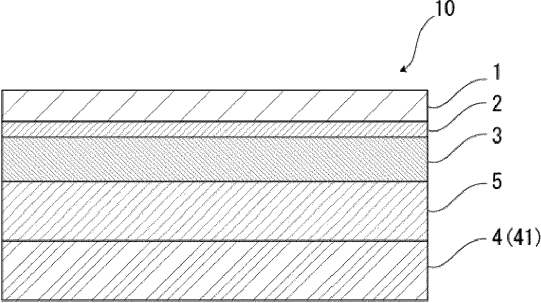
50

【図面】

【図 1】

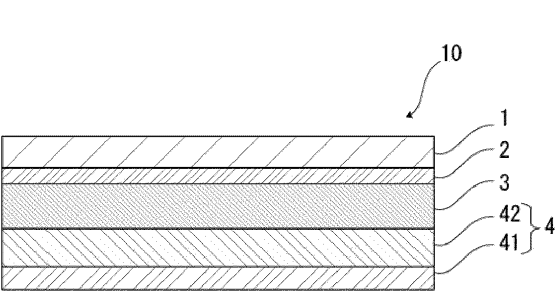


【図 2】

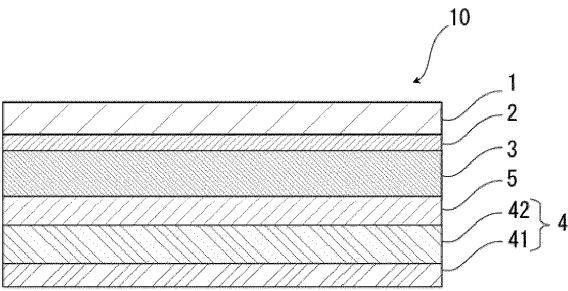


10

【図 3】

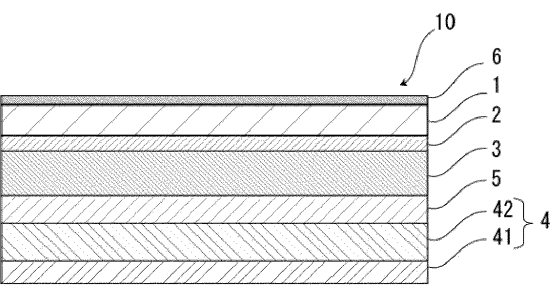


【図 4】

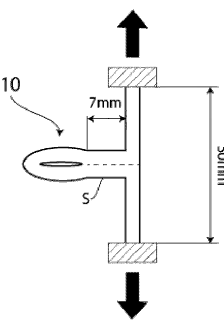


20

【図 5】



【図 6】

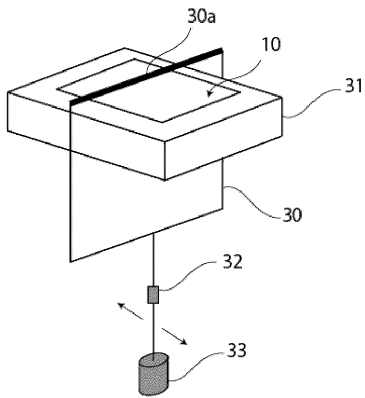


30

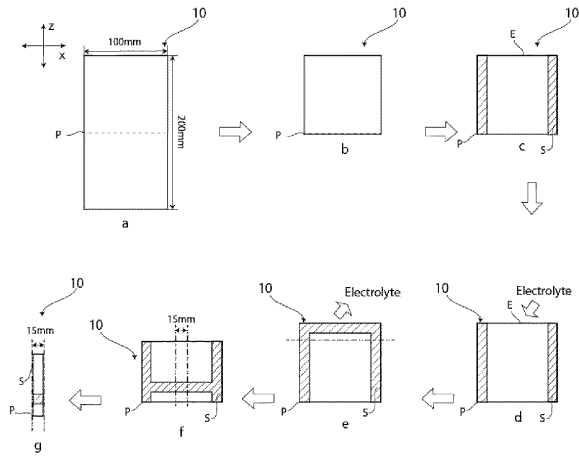
40

50

【図 7】

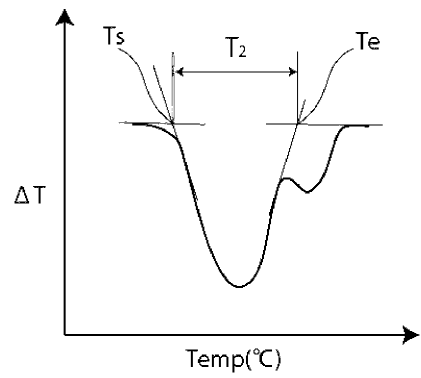
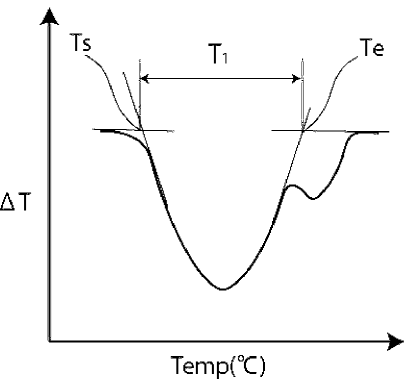


【図 8】

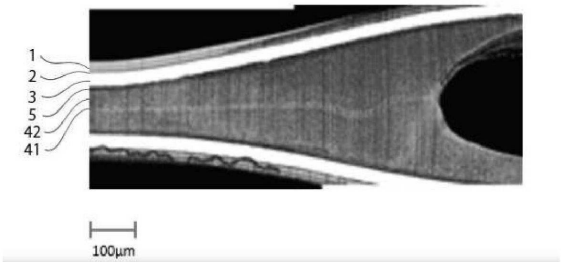


10

【図 9】



【図 10】



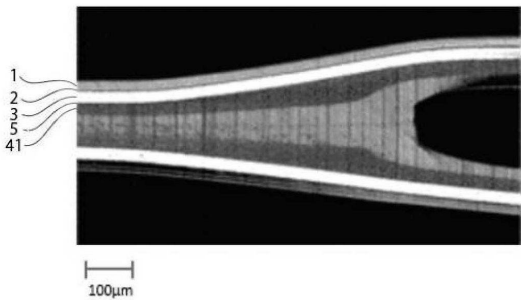
20

30

40

50

【図 1 1】

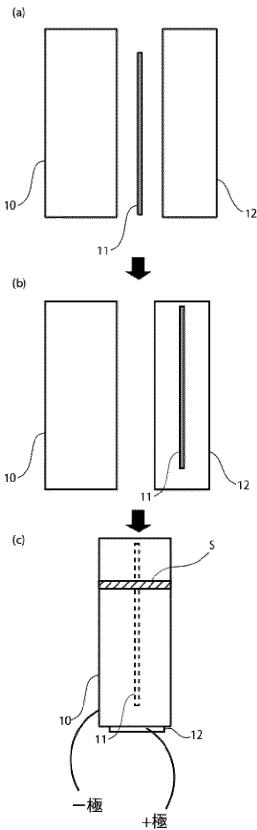


【図 1 2】

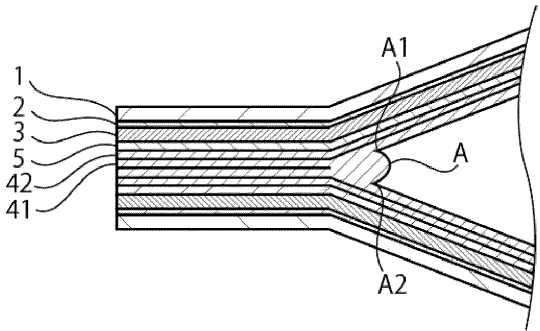


10

【図 1 3】



【図 1 4】



20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 6 9 2 0 3 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 4 / 0 5 0 5 4 2 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 8 / 0 9 7 3 2 9 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 7 / 0 9 4 7 2 4 ( W O , A 1 )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
H01M50/10  
H01G11/78