(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年11月10日(10.11.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/234790 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 7/12 (2006.01)　*C09J 201/00* (2006.01)
B32B 7/022 (2019.01)　*H01M 50/124* (2021.01)
B32B 15/088 (2006.01)　*H01M 50/131* (2021.01)
C09J 7/35 (2018.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/018943

(22) 国際出願日：　2022年4月26日(26.04.2022)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-078490　2021年5月6日(06.05.2021)　JP

(71) 出願人: 昭和電工パッケージング株式会社(**SHOWA DENKO PACKAGING CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒2591146 神奈川県伊勢原市鈴川３１番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 樋田 良二(**TOITA Ryoji**); 〒2591146 神奈川県伊勢原市鈴川３１番地 昭和電工パッケージング株式会社内 Kanagawa (JP). 熊木 輝利(**KUMAKI Terutoshi**); 〒2591146 神奈川県伊勢原市鈴川３１番地 昭和電工パッケージング株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 清水 義仁, 外 (**SHIMIZU Yoshihito** et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場３丁目４番２６号 清水国際特許事務所 Osaka (JP).

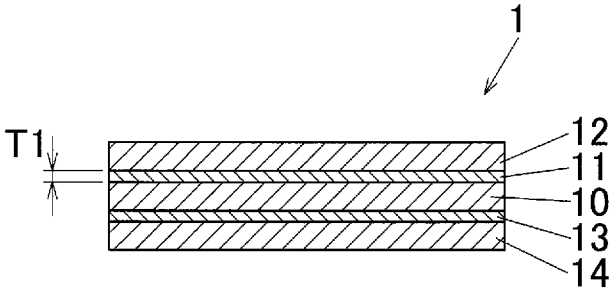
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** LAMINATE EXTERIOR MATERIAL

(54) 発明の名称： ラミネート外装材



(57) **Abstract:** Provided is a laminate exterior material 1 in which a base layer 12 is bonded to one surface of a metal foil layer 10 with an adhesive layer 11, and a heat-fusible resin layer 14 is bonded to the other surface, wherein a stress σ at 150% elongation of an adhesive cured product constituting the adhesive layer 11 is 30 MPa-50 MPa, and a thickness T1 of the adhesive layer 11 is 1.5 μm-5.0 μm.

(57) 要約：金属箔層１０の一方の面に接着剤層１１を介して基材層１２が貼り合わされ、他方の面に熱融着性樹脂層１４が貼り合わされたラミネート外装材１であり、前記接着剤層１１を構成する接着剤硬化物の１５０％伸張時の応力σが３０ＭＰａ～５０ＭＰａであり、前記接着剤層１１の厚みＴ１が１．５μｍ～５．０μｍである。

WO 2022/234790 A1

明　細　書

発明の名称 ： ラミネート外装材

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、ノートパソコン用、携帯電話用、車載用、定置型の二次電池（リチウムイオン二次電池）、全固体電池、キャパシターの包装材として用いられるラミネート外装材に関する。

背景技術

[0002] この種の包装材としては、金属箔層の一方の面にポリアミドフィルム等の基材層が貼り合わされ、他方の面にシーラント層として熱融着性樹脂層が貼り合わされたラミネート外装材が汎用されている。

[0003] 前記ラミネート外装材においては、金属箔層と基材層、金属箔層とシーラント層を接着剤で貼り合わせている。前記接着剤は硬化時に体積収縮を伴うが、接着剤層を薄くすることでラミネート外装材のしわやカールなどの発生を抑制することができる。また、接着剤層の薄層化はコストダウンや硬化時間の短縮という効果を期待できる。

[0004] 接着剤層の物性に関して、特許文献１は、接着剤層に柔軟性と硬直性という相反する物性をバランスよく備えさせることで、ラミネート外装材の成形性を向上させることを提案している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第６６９８２７５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 接着剤層の薄肉化においては、ケースの外面となる基材層と金属箔層の間の接着剤層を薄くすると、環境などの変化による水分や外部応力による変形によりデラミネーションが発生しやすくなる、という問題点がある。

[0007] 一方、特許文献１は、接着剤層の薄肉化による成形性向上ではなく、接着

剤層の硬柔による成形性向上を目指した技術であるから、薄肉化によるコストダウンや硬化時間の短縮といった効果は得られない。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、上述した背景技術に鑑み、接着剤層の薄肉化によるデラミネーションを抑制して薄肉化によるメリットを享受できるラミネート外装材を提供するものである。

[0009] 即ち、本発明は下記［１］～［６］に記載の構成を有する。

[0010] ［１］金属箔層の一方の面に接着剤層を介して基材層が貼り合わされ、他方の面に熱融着性樹脂層が貼り合わされたラミネート外装材であり、

前記接着剤層を構成する接着剤硬化物の１５０％伸張時の応力σが３０ＭＰａ～５０ＭＰａであり、前記接着剤層の厚みが１．５μｍ～５．０μｍであることを特徴とするラミネート外装材。

[0011] ［２］前記接着剤硬化物の２％～４％伸張時の引張弾性率が２００ＭＰａ～５００ＭＰａである前項１に記載のラミネート外装材。

[0012] ［３］前記接着剤硬化物の引張破壊応力が４０ＭＰａ以上である前項１または２に記載のラミネート外装材。

[0013] ［４］前記基材層と金属箔層の間の接着強度が２Ｎ／１５ｍｍ～３０Ｎ／１５ｍｍである前項１～３のいずれかに記載のラミネート外装材。

[0014] ［５］前記基材層は、少なくとも金属箔層側の面がポリアミドで形成されている前項１～４のいずれかに記載のラミネート外装材。

[0015] ［６］４０℃の温水に１６８時間浸漬した後の、前記基材層と金属箔層の間の接着強度が２Ｎ／１５ｍｍ以上である前項１～５のいずれかに記載のラミネート外装材。

発明の効果

[0016] 上記［１］に記載のラミネート外装材は、基材層と金属箔層を接合する接着剤層を構成する接着剤硬化物の１５０％伸張時の応力σが３０ＭＰａ～５０ＭＰａであるから、厚さが１．５μｍ～５．０μｍという薄肉の層でありながら、基材層を含む樹脂層の水分や熱による体積変化や外部応力によるラ

ミネート外装材の変形に対し、接着剤層の剛性を保ち、かつ接着剤層が基材層に追随することによって、デラミネーションを防ぐことができる。しかも、前記接着剤層の薄肉化によってコストダウンや硬化時間の短縮といった効果が得られる。

[0017] 上記［２］に記載のラミネート外装材は、接着剤層を構成する接着剤硬化物の２％～４％伸張時の引張弾性率が２００ＭＰａ～５００ＭＰａであるから、金属箔層に対する応力と基材層に対する応力のバランスが良く、接着剤層の厚みにかかわらずデラミネーションが発生し難くい。

[0018] 上記［３］に記載のラミネート外装材は、接着剤層を構成する接着剤硬化物の引張破壊応力が４０ＭＰａ以上であるから、立体形状のケースに成形する際や成形したケースに外部応力がかかった際に、接着剤層の厚みにかかわらず、接着剤層が応力破壊されにくい。

[0019] 上記［４］に記載のラミネート外装材は、基材層と金属箔層との間の接着強度が２Ｎ／１５ｍｍ～３０Ｎ／１５ｍｍであるから、両層が外れにくく、かつ接着剤層が硬すぎることによるデラミネーションの発生を抑制できる。

[0020] 上記［５］に記載のラミネート外装材は、基材層の少なくとも金属箔層側の面がポリアミドで形成されているから、金属箔層に対する追随性が良く成形性が良好である。

[0021] 上記［６］に記載のラミネート外装材は、温水浸漬後の基材層と金属箔層との間の接合強度が２Ｎ／１５ｍｍ以上であるからデラミネーション発生抑制効果が高い。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明のラミネート外装材の一実施形態の断面図である。

[図2]接着剤硬化物の応力と歪みの関係を示すＳ－Ｓ曲線である。

[図3]種々の接着剤硬化物のＳ－Ｓ曲線である。

[図4]ラミネート外装材の深絞り成形に用いる成形具の断面図である。

[図5]図４の深絞り成形具を用いて作製した成形品の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0023] 図１に本発明にかかるラミネート外装材の一実施形態を示す。このラミネート外装材は、例えば、リチウムイオン二次電池用外装体（ケース）の材料として用いられるものである。

[0024] ラミネート外装材１は、金属箔層１０の一方の面に第１接着剤層１１を介して基材層１２が貼り合わされ、前記金属箔層１０の他方の面に第２接着剤１３を介して熱融着性樹脂層１４が貼り合わされ、これらが積層一体化されている。前記ラミネート外装材１を電池ケースとして使用すると、前記基材層１２がケースの外面となり、前記熱融着性樹脂層１４がケースの内面となる。

[0025] 前記第１接着剤層１１は本発明が規定する接着剤層であり、接着剤層を構成する接着剤硬化物は下記の物性を有し、かつ接着剤層の薄肉化を実現するために厚みが制限されている。前記接着剤硬化物とは、接着剤に溶剤を加える等により流動状態にした接着剤を金属箔層１０および／または基材層１２に塗布して金属箔層１０と基材層１４を重ね合わせ、その接着剤に応じた条件で硬化させた状態の接着剤であり、ラミネート外装材１の作製が完了した状態における接着剤である。

[0026] 図２は、接着剤硬化物の応力σ（ＭＰａ）と歪み（伸び）ε（％）の関係を示すＳ－Ｓ曲線（応力－歪み曲線）の例である。前記接着剤硬化物は、１５０％伸張時の応力σが３０ＭＰａ～５０ＭＰａであることを要する。図２において、Ｓ－Ｓ曲線ａの接着剤硬化物は１５０％伸張時の応力が３０ＭＰａ～５０ＭＰａの範囲内にあることを示している。１５０％伸張時の応力σが上記範囲であることにより、基材層１２を含む樹脂層の水分や熱による体積変化や外部応力によるラミネート外装材１の変形に対し、第１接着剤層１１の剛性を保ち、かつ基材層１２に追随することによって、基材層１２のデラミネーションを防ぐことができる。前記応力σが３０ＭＰａ未満（図２のＳ－Ｓ曲線ｂ）では、第１接着剤層１１の剛性を保つことが困難となり、デラミネーションの発生を抑制する効果が小さくなる。一方、前記応力σが５０ＭＰａを超える（図２のＳ－Ｓ曲線ｃ）と、硬すぎて基材層１２への追随性

が低下してデラミネーションの発生を抑制する効果が小さくなる。１５０％伸張時の応力σの特に好ましい範囲は３３ＭＰａ～４５ＭＰａである。

[0027] 前記第１接着剤層１１の厚みＴ１は１．５μｍ～５．０μｍであることを要する。前記第１接着剤層１１の厚みＴ１を薄くすることによって、ラミネート外装材１の成形性を向上させ、コストを下げ、かつラミネート外装材１の製造工程においては接着剤の硬化時間を短縮できるという効果が得られる。厚みＴ１が５．０μｍを超えるとこれらの薄肉化による効果が小さくなる。厚みＴ１が薄くなるほどコストが下がりかつ硬化時間も短縮できるが、１．５μｍ未満では接着強度が低くなる。前記第１接着剤層１１の好ましい厚みＴ１は２．５μｍ～４．５μｍであり、成形性およびコストダウンという観点において特に３．５μｍ以下が好ましい。

[0028] 以上より、前記ラミネート１は、第１接着剤層１１の薄肉化による有利性を損なうことなく、デラミネーションを防ぐことができる。

[0029] 第１接着剤層１１を構成する接着剤硬化物は、さらに以下の物性を有していることが好ましい。

（引張弾性率）

接着剤硬化物のＳ－Ｓ曲線より得られる２％～４％伸張時の引張弾性率は２００ＭＰａ～５００ＭＰａであることが好ましい。前記引張弾性率は２％～４％伸張時のＳ－Ｓ曲線の傾きである。前記引張弾性率が上記範囲内にあるときは第１接着剤層１１の金属箔層１０に対する応力と基材層１２に対する応力のバランスが良く、第１接着剤層１１の厚みＴ１にかかわらずデラミネーションが発生し難くなる。特に好ましい引張弾性率は２３０ＭＰａ～４５０ＭＰａである。

（引張破壊応力）

接着剤硬化物の引張破壊応力（Ｓ－Ｓ曲線の破断点における応力）は４０ＭＰａ以上であることが好ましい。引張破壊応力が４０ＭＰａ以上であれば、ラミネート外装材１を立体形状のケースに成形する際や成形ケースに外部応力がかかった際に、第１接着剤層１１の厚みＴ１にかかわらず、第１接着

剤層１１が応力破壊されにくい。特に好ましい引張破壊応力は４２ＭＰａ以上である。

（接着強度）

前記基材層１２と金属箔層１０の間の第１接着剤層１１による接着強度は２Ｎ／１５ｍｍ～３０Ｎ／１５ｍｍであることが好ましい。接着強度が上記の範囲であるとき、両層が外れにくく、かつ第１接着剤層１１が硬すぎることによるデラミネーションの発生を抑制できる。好ましい接着強度は４Ｎ／１５ｍｍ～２０Ｎ／１５ｍｍである。

[0030] 第１接着剤層１１を構成する接着剤は、上述した物性を有するものである限り組成は限定されない。例えば、ポリウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤、オレフィン系接着剤、アクリル系接着剤を用いることができる。また、接着剤の硬化タイプも限定されず、２液硬化型接着剤、紫外線硬化型接着剤や電子線硬化型接着剤等のエネルギー線硬化型接着剤（光ラジカル重合開始剤配合接着剤、光カチオン重合開始剤配合接着剤）、熱硬化型接着剤等を挙げることができる。

（温水浸漬後の接着強度）

電池ケースを構成するラミネート外装材１は空気に含まれる水分に接触している。ラミネート外装材１において、水分との接触はデラミネーションの発生要因の一つである。このため、第１接着剤層１１によるデラミネーション発生抑制効果は、上述した前項の接着強度による評価に加えて、ラミネート材１を温水に浸漬する劣化促進処理後の接着強度に基づいて評価することができる。本発明は、４０℃の温水に１６８時間浸漬した後の、前記基材層１２と金属箔１０の間の接着強度が２Ｎ／１５ｍｍ以上であるラミネート外装材１を推奨し、デラミネーション発生抑制効果が高いと評価する。温水浸漬後の特に好ましい接着強度は２Ｎ／１５ｍｍ～１５Ｎ／１５ｍｍである。前記接着強度は、ラミネート外装材１を４０℃の温水に１６８時間浸漬し、温水から取り出した直後に測定するものとする。

[0031] なお、本項の接着強度は温水浸漬による劣化促進処理を施したラミネート

外装材の接着強度であり、前項の接着強度は劣化促進処理を施さないラミネート外装材の接着強度である。

（基材層）

前記基材層１２はラミネート外装材１をケースとして用いたときの外面に位置する層であり、ヒートシールする際のヒートシール温度で溶融しない耐熱性樹脂を用いる。前記耐熱性樹脂としては、シーラント層である熱融着性樹脂層１４を構成する熱融着性樹脂の融点より１０℃以上高い融点を有する耐熱性樹脂を用いるのが好ましく、熱融着性樹脂の融点より２０℃以上高い融点を有する耐熱性樹脂を用いるのが特に好ましい。例えば、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム等が挙げられ、これらの延伸フィルムが好ましく用いられる。前記ポリアミドフィルムとしては、二軸延伸ポリアミド６フィルム（ＰＡ６）フィルムや二軸延伸ポリアミド６６（ＰＡ６６）フィルムを例示できる。前記ポリエステルフィルムとしては、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート(ＰＥＴ)フィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレート(ＰＥＮ)フィルム、二軸延伸ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）フィルム、ポリエチレンフラノエート（ＰＥＦ）フィルムを例示できる。前記ポリオレフィンフィルムとして二軸延伸ポリプロピレン（ＯＰＰ）フィルムを例示できる。上述したフィルムの中でも、金属箔層１０に対する追随性が良く成形性が良好である点でポリアミドフィルムが望ましい。

[0032] 前記基材層１２は、単層フィルムおよび複層フィルムのいずれでも使用できる。但し、複層フィルムの場合は、金属箔層１０側の面、即ち第１接着剤層１１に接合される面が金属箔層１０に対する追随性の良いポリアミドで形成されていることが好ましい。複層フィルムとしてＰＥＴフィルムとポリアミドフィルムの複層フィルムを例示できる。前記複層フィルムは、共押出しやドライラミネート等で作製することができる。

[0033] た、前記基材層１２を構成するフィルムは、Ｓ－Ｓ曲線において降伏点が現れないものであることが好ましい。降伏点が現れるフィルムについては上

降伏点と下降伏点の応力差が２ＭＰａ未満であることが好ましい。このような物性を有する基材層１２は外部応力に起因する急激な変形が起こり難いのでデラミネーションが発生し難い。

[0034] 前記基材層１２の好ましい厚さは１０μｍ～５０μｍであり、１０μｍ～３０μｍがなお一層好ましい。

（他の層の材料）

本発明のラミネート外装材において、第１接着剤層および基材層以外の層を構成する好ましい材料は以下のとおりである。

[0035] 前記金属箔層１０は、ラミネート外装材１に酸素や水分の侵入を阻止するガスバリア性を付与する役割を担うものである。前記金属箔層１０としては、特に限定されるものではないが、例えば、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔、チタン箔等が挙げられ、アルミニウム箔が一般的に用いられる。前記金属箔層１０の厚さは、１０μｍ～１００μｍであるのが好ましい。２０μｍ以上であることで金属箔を製造する際の圧延時のピンホール発生を防止できるとともに、１００μｍ以下であることで張り出し成形時や絞り成形時の応力を小さくできて成形性を向上させることができる。特に好ましい厚さは１５μｍ～５０μｍである。

[0036] 前記金属箔層１０は、金属箔の少なくとも熱融着性樹脂層１４側の面（第２接着剤層１３側の面）に、化成処理が施されているのが好ましい。この面に化成処理が施されていることによって内容物（電池の電解液、食品、医薬品等）による金属箔表面の腐食を十分に防止できる。例えば、金属箔に次のようなクロメート処理を施すことによって化成皮膜を形成する。クロメート処理方法として、例えば、脱脂処理を行った金属箔の表面に、

１）リン酸と、クロム酸と、フッ化物の金属塩及びフッ化物の非金属塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物と、を含む混合物の水溶液

２）リン酸と、アクリル系樹脂、キトサン誘導体樹脂及びフェノール系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種の樹脂と、クロム酸及びクロム（III）塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物と、を含む混合物の水

溶液

３）リン酸と、アクリル系樹脂、キトサン誘導体樹脂及びフェノール系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種の樹脂と、クロム酸及びクロム（III）塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物と、フッ化物の金属塩及びフッ化物の非金属塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物と、を含む混合物の水溶液

のいずれかを塗工した後、乾燥することにより化成処理を施す。

[0037] また、他の化成処理としてチタネート処理やジルコニウム処理を挙げることができる。

[0038] 前記熱融着性樹脂層１４はケースとして用いたときの内面に位置する層であり、リチウムイオン二次電池等で用いられる腐食性の強い電解液などに対しても優れた耐薬品性を具備させるとともに、ラミネート外装材１にヒートシール性を付与する役割を担うものである。

[0039] 前記熱融着性樹脂層１４としては、特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂未延伸フィルム層であるのが好ましい。前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層は、特に限定されるものではないが、耐薬品性およびヒートシール性の点で、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系共重合体、これらの酸変性物およびアイオノマーからなる群より選ばれた少なくとも１種の熱可塑性樹脂からなる未延伸フィルムにより構成されるのが好ましい。

[0040] 前記熱融着性樹脂層１４の厚さは、２０μｍ～１００μｍに設定されるのが好ましい。２０μｍ以上とすることでピンホールの発生を十分に防止できるとともに、１００μｍ以下に設定することで樹脂使用量を低減できてコスト低減を図り得る。中でも、前記熱融着性樹脂層１４の厚さは２５μｍ～４５μｍに設定されるのが特に好ましい。なお、前記熱融着性樹脂層１４は、単層であってもよいし、複層であってもよい。複層構成の熱融着性樹脂層１４として、ブロックポリプロピレンフィルムの両面にランダムポリプロピレンフィルムを積層した三層フィルム等を例示できる。

[0041] 前記第２接着剤層１３としては、特に限定されるものではないが、例えば

、ポリウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、エポキシ系接着剤、ポリオレフィン系接着剤、エラストマー系接着剤、フッ素系接着剤、酸変性ポリプロピレン接着剤等により形成された接着剤層が挙げられる。前記第２接着剤層１３の好ましい厚さは１μｍ～５μｍであり、特に好ましい厚さは２μｍ～４μｍである。

[0042] なお、前記熱融着性樹脂層１４はその粘着力を利用して直接金属箔層１０に貼り合わせることもできる。第２接着剤層１３を介さずに金属箔層１０に直接熱融着性樹脂層１４を貼り合わせたラミネート外装材も本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0043] 次に、本発明の具体的実施例について説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

［ラミネート外装材の作製］

実施例１～９および比較例１～４において、図１に示した積層構造のラミネート外装材１を作製した。各例のラミネート外装材１は第１接着剤層１１のみが異なり、その他の材料は共通である。共通材料は以下のとおりである。

[0044] 金属箔層１０は厚さ４５μｍのＪＩＳ　Ｈ４１６０のＡ８０７９－Ｏからなるアルミニウム箔であり、このアルミニウム箔の両面に、ポリアクリル酸、三価クロム化合物、水、アルコールからなる化成処理液を塗布し、１８０℃で乾燥を行って化成皮膜を形成した。この化成皮膜によるクロム付着量は片面につき１０ｍｇ／ｍ^{2}である。

[0045] 基材層１２は厚さ１５μｍの二軸延伸ポリアミドフィルムである。

[0046] 熱融着性樹脂層１４は厚さ８０μｍの未延伸ポリプロピレンフィルムである。

[0047] 第２接着剤層１３は、主剤と硬化剤とからなる２液硬化型のマレイン酸変性ポリプロピレン接着剤である。前記主剤としてのマレイン酸変性ポリプロピレン（融点８０℃、酸価１０ｍｇＫＯＨ／ｇ）１００質量部に対して、硬

化剤としてのヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアヌレート体（ＮＣＯ含有率：２０質量%）８質量部を配合し、さらに溶剤を加えて接着剤溶液を調製した。

（第１接着剤層）

表１に示すＡ～Ｆの６種類の２液硬化型接着剤を準備した。表１に、各接着剤の主剤、硬化剤およびこれらの配合割合を示す。

[0048] [表1]

接着剤記号	組成			硬化物の特性		
	タイプ	主剤 上段:名 称 下段:質量部	硬化剤 上段:名 称 下段:質量部	150%伸張時の応力 MPa	2%～4%伸張時の引張弾性率 MPa	引張破壊応力 MPa
A	エポキシ系	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 40	脂肪族ポリアミン 20	46	520	53
B	ウレタン系	ポリエステルポリオールA(40wt%) 80	TMP-TDI 30	41	445	48
C	ウレタン系	ポリエステルポリオールA(40wt%) 80	TMP-TDI 20	36	240	42
D	ウレタン系	ポリエステルポリオールB(40wt%) 80	TMP-TDI 20	32	180	41
E	ウレタン系	ポリエステルポリオールB(40wt%) 80	TMP-XDI 20	23	128	36
F	エポキシ系	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 100	脂肪族ポリアミン 10	55	580	55

[0049] （接着剤硬化物の物性）

Ａ～Ｆの２液硬化型接着剤に溶剤を加えて固形成分が４０質量%の接着剤溶液を調製した。前記接着剤溶液を、自動塗工機にて、Ａ４サイズの離型紙にバーコータを用いて塗布し、乾燥させた。続いて、この接着剤を塗工した離型紙を恒温恒湿機内で６０℃×４０%Ｒｈの雰囲気で５日間保持して接着剤を硬化させ、５０ｍｍ×２００ｍｍの接着剤フィルムＡ～Ｆを作製した。その後、硬化した接着剤フィルムを離型紙から外し、ＪＩＳ　Ｋ７１２７の

試験片タイプ２の形状にカットした後、中央部の厚みをミツトヨ製マイクロゲージによって測定したところ３０μｍであった。

[0050] 接着剤フィルムＡ～Ｆについて、ＪＩＳ　Ｋ７１２７（１９９９）に準拠して、引張試験機として島津製作所製の「ストログラフ（ＡＧＳ－５ｋＮＸ）」を用いて、試料長さ１００ｍｍ、試料幅１５ｍｍ、評点間距離５０ｍｍ、引張速度２００ｍｍ／分の条件により、歪みε（％）に対する応力σ（ＭＰａ）を測定し、図３に示すＳ－Ｓ曲線（応力－ひずみ曲線）を作成した。図３より得た１５０％伸張時の応力σ、２％～４％伸張時の引張弾性率、引張破壊応力σを表１に示す。

（実施例１～９、比較例１～４のラミネート外装材の作製）

前記金属箔層１０の両面にドライラミネート法により基材層１２および熱融着性樹脂層１４を貼り合わせた。

[0051] まず、金属箔層１０の一方の面に、第１接着剤層１１として表２に示す接着剤Ａ～Ｅの接着剤溶液を塗布し、加熱乾燥させて第１接着剤層１１を形成し、基材層１２を重ねた。このとき、できあがりのラミネート外装材１における第１接着剤層１１の厚さＴ１が表２に示す厚さになるように接着剤溶液の塗布量を調節した。次に、前記金属箔層１０の他方の面に、第２接着剤層１３用の２液硬化型接着剤溶液を塗布し、加熱乾燥させて第２接着剤層１３を形成し、熱融着性樹脂層１４を重ねた。このとき、接着剤の固形成分量が２ｇ／ｍ^{2}になるように接着剤溶液の塗布量を調節した。

[0052] 次いで、上記の積層物をゴムニップロールと１００℃に加熱されたラミネートロールとの間に挟み込んで熱圧着することによりドライラミネートし、ロール軸に巻き取った。そして、ロール軸に巻き取った状態で４０℃で１０日間エージングしてラミネート外装材１を得た。

［ラミネート外装材の物性（接着強度）］

まず、作製した各ラミネート外装材１における基材層１２と金属箔層１０の間の接着強度（Ｎ／１５ｍｍ）を、ＪＩＳ　Ｋ　６８５４－３（１９９９）に規定された下記の方法で測定した。

[0053] ラミネート外装材１から幅１５ｍｍ×長さ１５０ｍｍの試験体を切り出した。前記試験体の短辺の端から１０ｍｍの位置までの領域全体、即ち基材層１２の表面、熱融着性樹脂層１４の表面、および３つの断面に、剥離剤としてネオリバーＳ-５４６(三彩化工社製)を塗布し、室温で１時間静置した後、剥離剤を拭き取った。そして、剥離剤を塗布した短辺の端部から金属箔層１０－基材層１２間を剥離させ、端部から１０ｍｍの領域を、金属箔層１０および熱融着性樹脂層１４を含む第１部分と基材層１２層を含む第２部分に分岐させた。

[0054] そして、島津アクセス社製ストログラフ（ＡＧＳ－５ｋＮＸ）を使用して、２つのチャック部のうちの一方のチャック部で前記試験体の第１部分を掴み、他方のチャック部で第２部分を掴んで、引張速度１００ｍｍ／分でＴ型剥離させたときの強度を測定した。測定値を表２に示す。

[0055] また、各ラミネート外装材について、以下の試験方法で成形性（クラック等の発生およびデラミネーション）、耐温水性、温水浸漬後の接着強度を評価した。さらにこれらの項目の評価に基づいて、ラミネート外装材を総合的に良否を判定した。評価結果を表２に示す。

（成形性）

作製したラミネート外装材１を長方形に切断して成形用素材１Ａとした。図４に示すように、ダイス３１、パンチ３２、ブランクホルダー３３を備えた深絞り成形具３０（株式会社アマダ製）を用いて、縦５５ｍｍ×横３５ｍｍ×深さＤの直方体形状に深絞り成形を行った。前記深絞り成形はパンチ３２の天面を成形用素材１Ａの熱融着性樹脂層１４に接触させて基材層１２を外側に突出させる態様で行い、成形深さＤを４．０ｍｍ～９．０ｍｍを０．５ｍｍ単位で変えて１１通りの深さＤの成形品３５を作製した。

[0056] そして、得られた１１個の成形品３５（図５参照）について、クラック等の発生およびデラミネーションの発生を調べた。

[0057] クラック等の発生

成形品３５の４箇所のコーナー部３６（３箇所のみ図示）におけるクラッ

クおよびピンホールの有無を観察し、下記の基準で成形性を評価した。クラックおよびピンホールの有無は、暗室にてクラックまたはピンホールを透過してくる透過光の有無を目視により観察することにより調べた。

[0058] ○：５．０ｍｍ以上でクラックおよびピンホール無し

×：４．５ｍｍ以下でクラックまたはピンホール有り

デラミネーション

成形品３５の外観を目視観察し、デラミネーションが発生しない成形深さＤによって成形性を評価した。

◎：７．０ｍｍ以上

○：５．０ｍｍ以上６．５ｍｍ以下

×：４．５ｍｍ以下

（耐温水性）

前記深絞り成形具３０で深さＤが５．０ｍｍの成形品３５を、各例について５個を作製した。これらの成形品３５を、４０℃の温水に１６８時間浸漬した。温水から取り出した成形品３５の外観を目視観察し、外観の浮きおよびデラミネーションの有無を調べて下記の基準で評価した。

◎：５個全てにデラミネーションが発生しなかった

○：１個にデラミネーションが発生した。

×：２個以上にデラミネーションが発生した。

（温水浸漬後の接着強度）

試験体の切り出しから試験体の端部を第１部分と第２部分に分岐させるまでの処理を、上述した「ラミネート外装材の物性（接着強度）」における処理と同じ方法で行った。

[0059] 次に、端部を分岐させた試験体を４０℃の温水に１６８ｈ浸漬した後、温水から取り出して直ぐに水を拭き取り、基材層１２をセロテープ（登録商標）（ニチバン製）で補強した。

[0060] そして、上述した「ラミネート外装材の物性（接着強度）」における測定方法と同じく、島津アクセス社製ストログラフ（ＡＧＳ－５ｋＮＸ）の一方

のチャックで試験体の第１部分を掴み、他方のチャック部で第２部分を掴んで、引張速度１００ｍｍ／分でＴ型剥離させたときの強度を測定した。

[0061] 即ち、温水浸漬後の接着強度の測定方法は、試験体を温水に浸漬し、浸漬後に基剤層１２を補強したこと以外は、上述した「ラミネート外装材の物性（接着強度）」における測定方法と同じである。

[0062] 測定した温水浸漬後の接合強度を表２に示す。

〈総合評価〉

成形性（クラック等の発生）、成形性（デラミネーション）および耐温水性の３つの評価項目に「×」がないものを○（良好）と判定し、「×」があるものを×（不良）と判定した。

[0063] また、上記の３つの項目で○（良好）と判定したラミネート外装材はいずれも温水浸漬後の接着強度が２Ｎ／１５ｍｍ以上であり、３項目による総合評価に変更はなかった。

[0064] [表2]

		第1接着剤層			評価				
		接着剤記号 注1	厚さ T1 μm	接着強度 N/15mm	成形性 クラック等	成形性 デラミネーション	耐温水性	温水浸漬後の接着強度 N/15mm	総合評価
実施例	1	A(46)	4.0	28	○	◎	◎	24	○
	2	A(46)	5.0	32	○	○	◎	28	○
	3	B(41)	4.5	18	○	◎	◎	17	○
	4	B(41)	4.0	16	○	◎	◎	16	○
	5	B(41)	2.5	8	○	◎	◎	7.5	○
	6	B(41)	2.0	2	○	◎	○	2	○
	7	C(36)	4.0	10	○	◎	◎	9.5	○
	8	C(36)	2.5	4	○	◎	◎	3.5	○
	9	D(32)	4.0	6	○	◎	◎	4	○
比較例	1	E(23)	4.0	1.5	○	○	×	0.5	×
	2	F(55)	4.0	35	×	×	○	30	×
	3	C(36)	1.0	2	○	◎	×	0.5	×
	4	A(46)	5.5	35	×	×	◎	31	×

注1：()内は150%伸張時の応力σ

[0065] 表２より、第１接着剤層を構成する接着剤硬化物の１５０％伸張時の応力を規定することにより、良好な成形性を維持しつつ、接着剤層の薄肉化を実現できることを確認した。

[0066] 本願は、２０２１年５月６日に出願された日本国特許出願の特願２０２１－７８４９０号の優先権主張を伴うものであり、その開示内容はそのまま本願の一部を構成するものである。

[0067] ここに用いられた用語および表現は、説明のために用いられたものであって限定的に解釈するために用いられたものではなく、ここに示されかつ述べられた特徴事項の如何なる均等物をも排除するものではなく、この発明のクレームされた範囲内における各種変形をも許容するものであると認識されなければならない。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明は、リチウムイオン二次電池等の電池ケースの材料として利用できる。

符号の説明

[0069] １…ラミネート外装材

１０…金属箔層

１１…第１接着剤層

１２…基材層

１３…第２接着剤層

１４…熱融着性樹脂層

請求の範囲

[請求項1] 金属箔層の一方の面に接着剤層を介して基材層が貼り合わされ、他方の面に熱融着性樹脂層が貼り合わされたラミネート外装材であり、

前記接着剤層を構成する接着剤硬化物の１５０％伸張時の応力σが３０ＭＰａ～５０ＭＰａであり、前記接着剤層の厚みが１．５μｍ～５．０μｍであることを特徴とするラミネート外装材。

[請求項2] 前記接着剤硬化物の２％～４％伸張時の引張弾性率が２００ＭＰａ～５００ＭＰａである請求項１に記載のラミネート外装材。

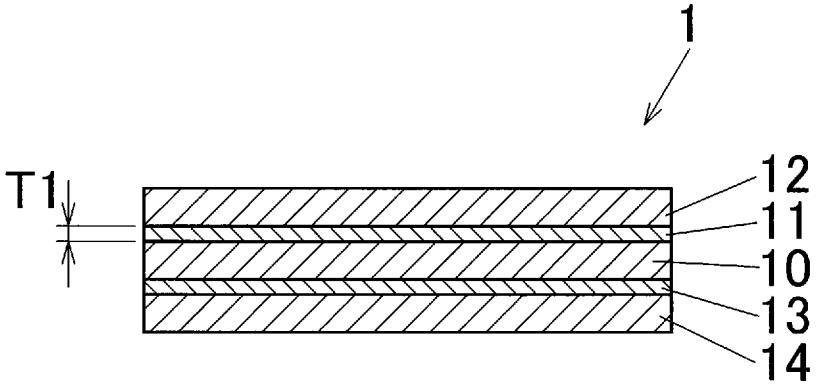
[請求項3] 前記接着剤硬化物の引張破壊応力が４０ＭＰａ以上である請求項１または２に記載のラミネート外装材。

[請求項4] 前記基材層と金属箔層の間の接着強度が２Ｎ／１５ｍｍ～３０Ｎ／１５ｍｍである請求項１～３のいずれかに記載のラミネート外装材。

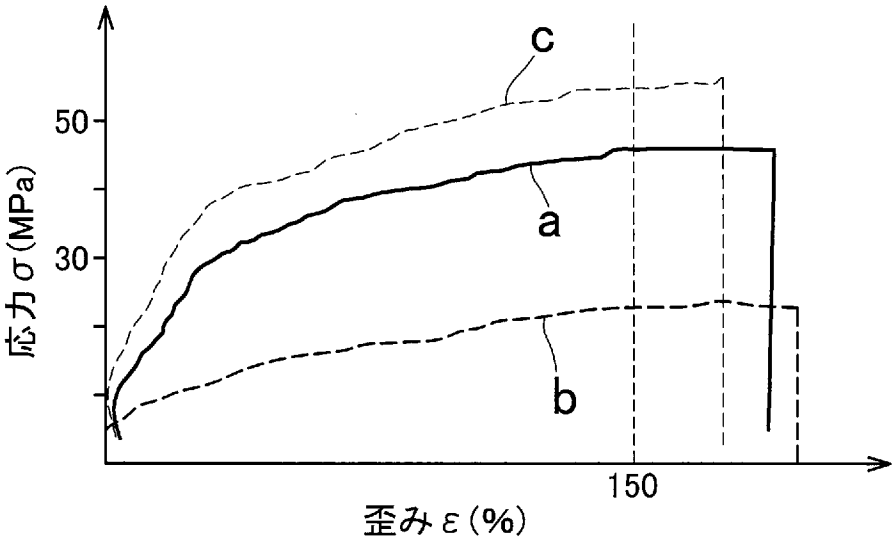
[請求項5] 前記基材層は、少なくとも金属箔層側の面がポリアミドで形成されている請求項１～４のいずれかに記載のラミネート外装材。

[請求項6] ４０℃の温水に１６８時間浸漬した後の、前記基材層と金属箔層の間の接着強度が２Ｎ／１５ｍｍ以上である請求項１～５のいずれかに記載のラミネート外装材。

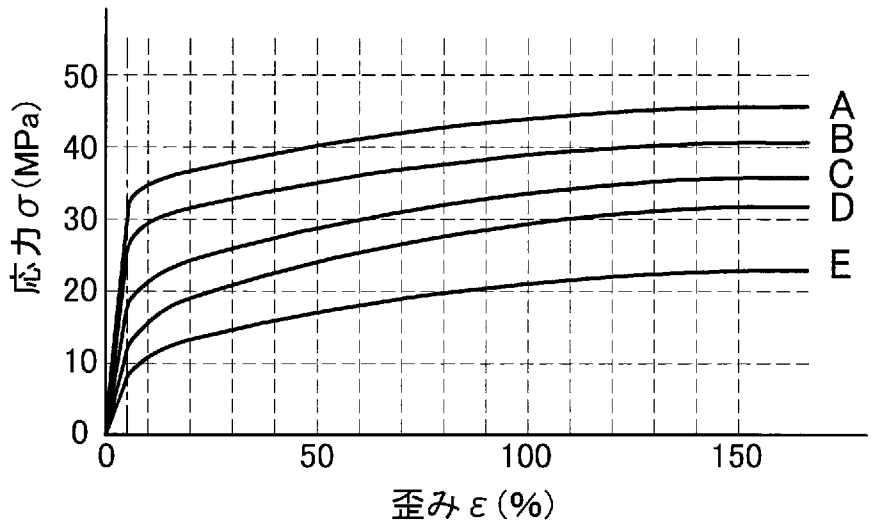
[図1]


1
T1
12
11
10
13
14

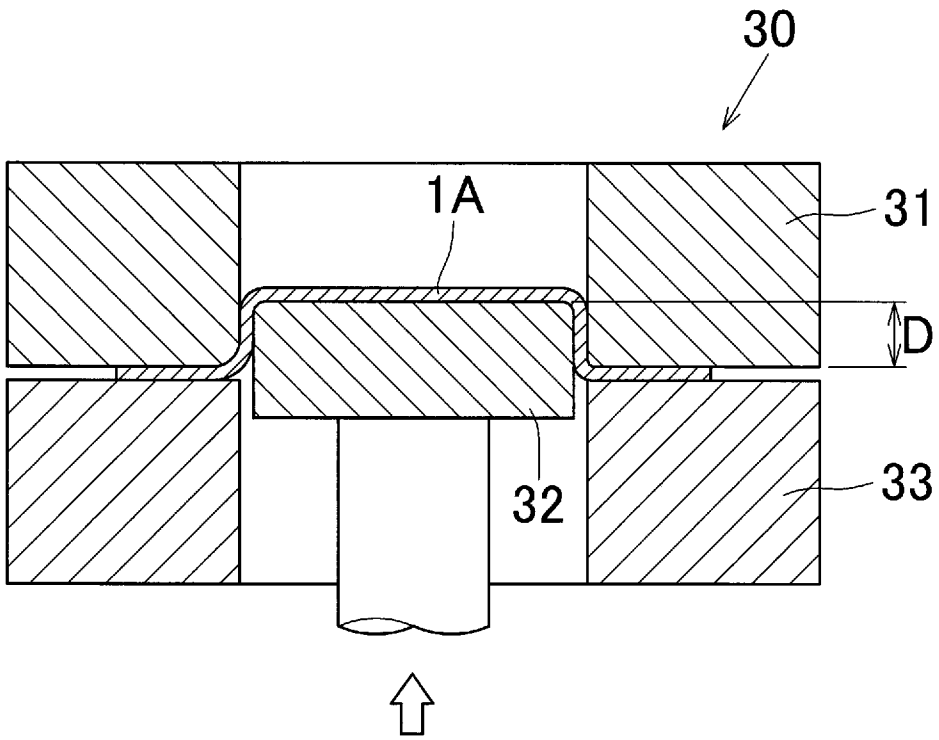
[図2]


c
50
a
30
応力σ(MPa)
b
150
歪みε(%)

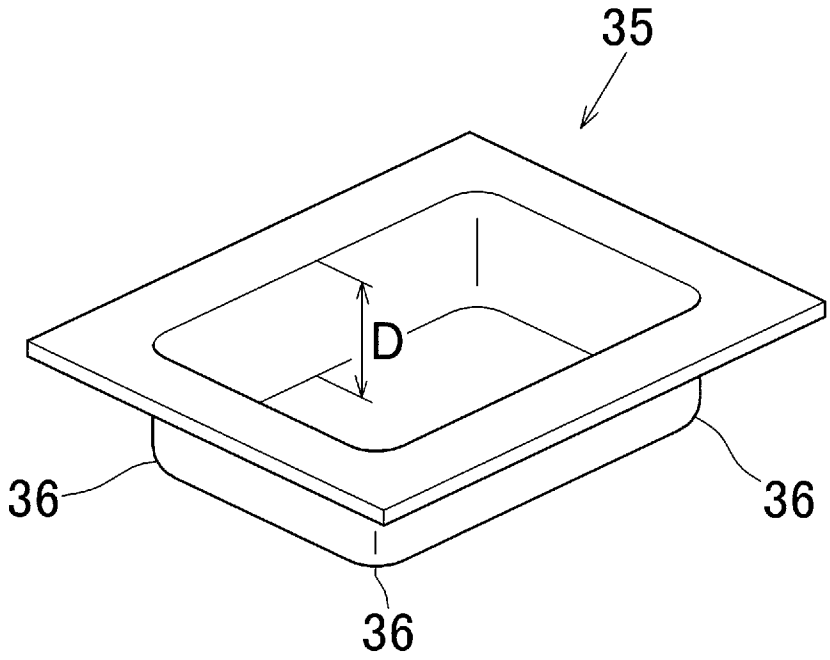
[図3]


50
40
30
20
10
0
応力σ(MPa)
A
B
C
D
E
0
50
100
150
歪みε(%)

[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/018943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 7/12(2006.01)i; ***B32B 7/022***(2019.01)i; ***B32B 15/088***(2006.01)i; ***C09J 7/35***(2018.01)i; ***C09J 201/00***(2006.01)i; ***H01M 50/124***(2021.01)i; ***H01M 50/131***(2021.01)i
FI: B32B7/12; B32B7/022; B32B15/088; C09J7/35; C09J201/00; H01M50/124; H01M50/131

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00; C09J7/35; C09J201/00; H01M50/124; H01M50/131

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-22910 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 02 February 2015 (2015-02-02) claims 1, 7, paragraphs [0043]-[0061], table 2	1-6
Y		1-6
Y	WO 2018/097329 A1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 31 May 2018 (2018-05-31) claims 1, 3, paragraphs [0053], [0056]	1-6
A	WO 2014/050542 A1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 03 April 2014 (2014-04-03) entire text	1-6
A	WO 2016/181867 A1 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 17 November 2016 (2016-11-17) entire text	1-6
A	JP 2019-117706 A (SHOWA DENKO PACKAGING CO LTD) 18 July 2019 (2019-07-18) entire text	1-6
A	WO 2018/194171 A1 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 25 October 2018 (2018-10-25) entire text	1-6

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 July 2022	**19 July 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/018943

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/054008 A1 (SHOWA DENKO PACKAGING CO LTD) 21 March 2019 (2019-03-21) entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/018943

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2015-22910 A	02 February 2015	CN 104291012 A claims 1, 7, paragraphs [0094]-[0186], table 2 KR 10-2015-0010588 A	
WO 2018/097329 A1	31 May 2018	CN 108701780 A claims 1, 3, paragraphs [0081], [0084]	
WO 2014/050542 A1	03 April 2014	US 2015/0255761 A1 entire text EP 2903050 A1 CN 104704646 A KR 10-2015-0065749 A	
WO 2016/181867 A1	17 November 2016	US 2018/0108880 A1 entire text EP 3297054 A1 KR 10-2018-0008669 A CN 106159124 A	
JP 2019-117706 A	18 July 2019	US 2019/0198825 A1 entire text DE 102018221631 A CN 110014700 A KR 10-2019-0079500 A	
WO 2018/194171 A1	25 October 2018	US 2020/0194737 A1 entire text EP 3614449 A1 CN 109564995 A KR 10-2019-0134613 A	
WO 2019/054008 A1	21 March 2019	US 2020/0215795 A1 entire text KR 10-2020-0037348 A CN 111032342 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/018943

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 7/12(2006.01)i; B32B 7/022(2019.01)i; B32B 15/088(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; H01M 50/124(2021.01)i; H01M 50/131(2021.01)i
FI: B32B7/12; B32B7/022; B32B15/088; C09J7/35; C09J201/00; H01M50/124; H01M50/131

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B1/00-43/00; C09J7/35; C09J201/00; H01M50/124; H01M50/131

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2015-22910 A (東洋インキＳＣホールディングス株式会社) 02.02.2015 (2015-02-02) 請求項1,7, [0043]-[0061], [表2]	1-6
Y		1-6
Y	WO 2018/097329 A1 (大日本印刷株式会社) 31.05.2018 (2018-05-31) 請求項1,3, [0053], [0056]	1-6
A	WO 2014/050542 A1 (大日本印刷株式会社) 03.04.2014 (2014-04-03) 全文	1-6
A	WO 2016/181867 A1 (凸版印刷株式会社) 17.11.2016 (2016-11-17) 全文	1-6
A	JP 2019-117706 A (昭和電工パッケージング株式会社) 18.07.2019 (2019-07-18) 全文	1-6
A	WO 2018/194171 A1 (大日本印刷株式会社) 25.10.2018 (2018-10-25) 全文	1-6

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
07.07.2022	19.07.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
武貞　亜弓 4S 3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/018943

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2019/054008 A1 (昭和電工パッケージング株式会社) 21.03.2019 (2019-03-21) 全文	1-6

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/018943

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-22910 A	02.02.2015	CN 104291012 A 請求項1,7, [0094]-[0186], [表2] KR 10-2015-0010588 A	
WO 2018/097329 A1	31.05.2018	CN 108701780 A 請求項1,3, [0081], [0084]	
WO 2014/050542 A1	03.04.2014	US 2015/0255761 A1 全文 EP 2903050 A1 CN 104704646 A KR 10-2015-0065749 A	
WO 2016/181867 A1	17.11.2016	US 2018/0108880 A1 全文 EP 3297054 A1 KR 10-2018-0008669 A CN 106159124 A	
JP 2019-117706 A	18.07.2019	US 2019/0198825 A1 全文 DE 102018221631 A CN 110014700 A KR 10-2019-0079500 A	
WO 2018/194171 A1	25.10.2018	US 2020/0194737 A1 全文 EP 3614449 A1 CN 109564995 A KR 10-2019-0134613 A	
WO 2019/054008 A1	21.03.2019	US 2020/0215795 A1 全文 KR 10-2020-0037348 A CN 111032342 A	