

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6230460号
(P6230460)

(45) 発行日 平成29年11月15日 (2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日 (2017.10.27)

(51) Int. Cl.

F I

B 6 5 D 1/00 (2006.01)

B 6 5 D 1/00 1 1 1

B 3 2 B 15/08 (2006.01)

B 3 2 B 15/08 Q

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 D

B 6 5 D 1/28 (2006.01)

B 6 5 D 1/28

B 6 5 D 65/40 (2006.01)

B 6 5 D 65/40 D

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2014-67677 (P2014-67677)
 (22) 出願日 平成26年3月28日 (2014.3.28)
 (65) 公開番号 特開2015-24862 (P2015-24862A)
 (43) 公開日 平成27年2月5日 (2015.2.5)
 審査請求日 平成29年1月13日 (2017.1.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-126577 (P2013-126577)
 (32) 優先日 平成25年6月17日 (2013.6.17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 501428187
 昭和電工パッケージング株式会社
 神奈川県伊勢原市鈴川31番地
 (74) 代理人 100109911
 弁理士 清水 義仁
 (74) 代理人 100071168
 弁理士 清水 久義
 (72) 発明者 ゼン カイビン
 滋賀県彦根市清崎町60番地 昭和電工パ
 ッケーシング株式会社内
 (72) 発明者 高田 進
 滋賀県彦根市清崎町60番地 昭和電工パ
 ッケーシング株式会社内

審査官 新田 亮二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形用包装材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、外側層としての耐熱性樹脂層と、金属箔層と、これら両層間に配設された第1接着剤層とを含む成形用包装材であって、

前記第1接着剤層は、主剤としてのポリエステル樹脂と硬化剤としての多官能イソシアネート化合物とによる二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂を含む接着剤で構成され、

前記ポリエステル樹脂がジカルボン酸およびジアルコールを原料とし、前記ジカルボン酸は、メチレン鎖のメチレン数が偶数の脂肪族カルボン酸と芳香族カルボン酸とを含み、脂肪族カルボン酸と芳香族カルボン酸の合計量に対する芳香族カルボン酸の含有率が40～80モル%であり、

前記ポリエステル樹脂は、数平均分子量 (Mn) が8,000～25,000、重量平均分子量 (Mw) が15,000～50,000であり、これらの比率 (Mw / Mn) が1.3～2.5である、ことを特徴とする成形用包装材。

【請求項 2】

二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂は、前記主剤と硬化剤とが、ポリオール水酸基 (-OH) 1モルに対してイソシアネート官能基 (-NCO) 2～25モルの割合で配合されている請求項1に記載の成形用包装材。

【請求項 3】

二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂は、前記主剤と硬化剤とが反応後の硬化膜の引張試験 (JIS K 7162) によるヤング率が70～400MPaである請求項1または

2 に記載の成形用包装材。

【請求項 4】

前記硬化剤としての多官能イソシアネート化合物は 50 モル % 以上の芳香族系イソシアネートを含んでいる請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の成形用包装材。

【請求項 5】

さらに、内側層としての熱可塑性樹脂層と、前記金属箔層と熱可塑性樹脂層との間に配設された第 2 接着剤層を含み、

前記金属箔層の少なくとも一方の面に化成皮膜を有する請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の成形用包装材。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の成形用包装材を絞り成形または張り出し成形することにより、凹状のケース本体と、このケース本体の開口周縁に続くフランジとが形成されてなることを特徴とする成形ケース。

【請求項 7】

電池ケースとして用いられる請求項 6 に記載の成形ケース。

【請求項 8】

前記ケース本体の成形深さが 3 mm 以上であり、前記ケース本体の側壁とフランジとによって形成される肩部の曲率半径 R が 2 mm 以下である請求項 6 または 7 に記載の成形ケース。

【発明の詳細な説明】

【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）のケースとして好適に用いられ、また食品の包装材、医薬品の包装材として好適に用いられる成形用包装材および成形ケースに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の電池ケースの材料として、金属箔の両面に接着層を介して樹脂層を積層した多層構造の包装材が用いられている。

【0003】

前記包装材の製造において、金属箔と樹脂層との貼り合わせにはポリオールとイソシアネートによる二液硬化型接着剤を用い、接着剤を塗布して溶媒を蒸発させた後にこれらを貼り合わせるドライミネート法が採用されている。ドライミネート法では、金属箔と樹脂層を貼り合わせた後、数 10 程度の温度で数日間のエージングを行い、接着剤の硬化を促して接着強度を高めている（特許文献 1 ～ 6 参照）。

【0004】

また、上記のシート状包装材でケースを製造する場合、ケース内容積を確保するために、絞り成形や張り出し成形によって立体形状に加工することが一般的である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特許第 3567229 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 123800 号公報

【特許文献 3】特開 2011 - 096552 号公報

【特許文献 4】特許第 4380728 号公報

【特許文献 5】特開 2011 - 119269 号公報

【特許文献 6】特開 2011 - 138793 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

しかしながら、ケースの側壁をより高くする成形、即ちより深い成形を行うと、金属箔層と外側の樹脂層との間で層間剥離をするおそれがあるため、成形深さが制限されている。また、成形直後に層間剥離が発生しない場合でも、ケースを過酷な環境下で使用すると層間剥離が発生することもある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明は、かかる技術的背景に鑑みてなされたものであって、外側の樹脂層である耐熱性樹脂層の剥離を抑制してより深い成形が可能な成形用包装材を提供することを目的とする。

10

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、[1] ~ [8] に記載の構成を有する。

【 0 0 0 9 】

[1] 少なくとも、外側層としての耐熱性樹脂層と、金属箔層と、これら両層間に配設された第 1 接着剤層とを含む成形用包装材であって、

前記第 1 接着剤層は、主剤としてのポリエステル樹脂と硬化剤としての多官能イソシアネート化合物とによる二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂を含む接着剤で構成され、

前記ポリエステル樹脂がジカルボン酸およびジアルコールを原料とし、前記ジカルボン酸は、メチレン鎖のメチレン数が偶数の脂肪族カルボン酸と芳香族カルボン酸とを含み、脂肪族カルボン酸と芳香族カルボン酸の合計量に対する芳香族カルボン酸の含有率が 4 0 ~ 8 0 モル%であり、

20

前記ポリエステル樹脂は、数平均分子量 (M_n) が 8 , 0 0 0 ~ 2 5 , 0 0 0 、重量平均分子量 (M_w) が 1 5 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 であり、これらの比率 (M_w / M_n) が 1 . 3 ~ 2 . 5 である、ことを特徴とする成形用包装材。

【 0 0 1 0 】

[2] 二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂は、前記主剤と硬化剤とが、ポリオール水酸基 (- O H) 1 モルに対してイソシアネート官能基 (- N C O) 2 ~ 2 5 モルの割合で配合されている前項 1 に記載の成形用包装材。

【 0 0 1 1 】

[3] 二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂は、前記主剤と硬化剤とが反応後の硬化膜の引張試験 (J I S K 7 1 6 2) によるヤング率が 7 0 ~ 4 0 0 M P a である前項 1 または 2 に記載の成形用包装材。

30

【 0 0 1 2 】

[4] 前記硬化剤としての多官能イソシアネート化合物は 5 0 モル%以上の芳香族系イソシアネートを含んでいる前項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の成形用包装材。

【 0 0 1 3 】

[5] さらに、内側層としての熱可塑性樹脂層と、前記金属箔層と熱可塑性樹脂層との間に配設された第 2 接着剤層を含み、

前記金属箔層の少なくとも一方の面に化成皮膜を有する前項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の成形用包装材。

40

【 0 0 1 4 】

[6] 前項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の成形用包装材を絞り成形または張り出し成形することにより、凹状のケース本体と、このケース本体の開口周縁に続くフランジとが形成されてなることを特徴とする成形ケース。

【 0 0 1 5 】

[7] 電池ケースとして用いられる前項 6 に記載の成形ケース。

【 0 0 1 6 】

[8] 前記ケース本体の成形深さが 3 m m 以上であり、前記ケース本体の側壁とフランジとによって形成される肩部の曲率半径 R が 2 m m 以下である前項 6 または 7 に記載の成形ケース。

50

【発明の効果】

【0017】

[1]の発明では、耐熱性樹脂層と金属箔層との間の第1接着剤層として特定組成の二液硬化型ポリエステルポリウレタン樹脂を含む接着剤を用いているので接着強度が高く、かつ成形性も良い。このため、深い成形を行った時であっても耐熱性樹脂層が剥離することがない。

【0018】

[2][3][4]の各発明では、上記効果が特に優れている。

【0019】

[5]の発明では、金属箔層は表面に化成皮膜を有しているから、金属箔の腐食を防止して耐食性の高い成形用包装材が提供される。

10

【0020】

[6]の発明では、深い成形を行った時であっても耐熱性樹脂層が剥離することのない成形ケースが提供される。

【0021】

[7]の発明では、深い成形を行った時であっても耐熱性樹脂層が剥離することのない電池ケースが提供される。

【0022】

[8]の発明では、ケース本体の成形深さが3mm以上の成形、ケース本体の肩部の曲率半径Rが2mm以下の成形を行った時であっても耐熱性樹脂層が剥離することのない成形ケース、例えば電池ケースが提供される。

20

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明に係る成形用包装材の一実施形態を示す断面図である。

【図2】二液硬化型接着剤の硬化膜のS-S曲線図である。

【図3】本発明に係る成形用包装材の他の実施形態を示す断面図である。

【図4A】本発明にかかる成形ケースの一実施形態を示す斜視図である。

【図4B】図4の4B-4B線断面図である。

【図5】図4Aの成形ケースの成形方法を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

30

【0024】

〔成形用包装材の構造〕

図1に、本発明の一実施形態である成形用包装材1を示す。この成形用包装材1は、リチウムイオン2次電池ケース用包材として用いられるものである。即ち、前記成形用包装材1は、深絞り成形等の成形に供されて2次電池ケースとして用いられるものである。

【0025】

前記成形用包装材1は、金属箔層4の上面に第1接着剤層5を介して耐熱性樹脂層（外側層）2が積層一体化されるとともに、前記金属箔層4の下面に第2接着剤層6を介して熱可塑性樹脂層（内側層）3が積層一体化された構成からなる。

【0026】

40

以下に各層について詳述する。

【0027】

（耐熱性樹脂層）

前記耐熱性樹脂層（外側層）2としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリアミドフィルム、ポリエステル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。中でも、前記耐熱性樹脂層2としては、成形性および強度の点で、二軸延伸ポリアミドフィルム、二軸延伸ポリブチレンテレフタレート（PBT）フィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムまたは二軸延伸ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムを用いるのが特に好ましい。前記ポリアミドフィルムとしては、特に限定されるものではないが、例えば、6ナイロンフィルム、6,6ナイロンフィルム

50

、MXDナイロンフィルム等が挙げられる。なお、前記耐熱性樹脂層2は、単層で形成されていても良いし、或いは、例えばPETフィルム/ポリアミドフィルムからなる複層で形成されていても良い。

【0028】

前記耐熱性樹脂層2の厚さは、 $9\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ であるのが好ましい。ポリエステルフィルムを用いる場合には厚さは $9\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ であるのが好ましく、ポリアミドフィルムを用いる場合には厚さは $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ であるのが好ましい。上記好適下限値以上に設定することで包装材料として十分な強度を確保できるとともに、上記好適上限値以下に設定す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。

10

【0029】

(熱可塑性樹脂層)

前記熱可塑性樹脂層(内側層)3は、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、包材にヒートシール性を付与する役割を担うものである。

【0030】

前記熱可塑性樹脂層3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。

20

【0031】

前記熱可塑性樹脂層3の厚さは、 $20\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$ に設定されるのが好ましい。 $20\mu\text{m}$ 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、 $80\mu\text{m}$ 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、前記熱可塑性樹脂層3の厚さは $30\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ に設定されるのが特に好ましい。なお、前記熱可塑性樹脂層3は、単層であってもよいし、複層であってもよい。複層フィルムとして、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を例示できる。

【0032】

30

(金属箔層)

前記金属箔層4は、成形用包装材料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4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4の厚さは、 $20\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であるのが好ましい。 $20\mu\text{m}$ 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、 $100\mu\text{m}$ 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。

【0033】

(第1接着剤層)

40

前記第1接着剤層5は、金属箔層4と外側層である耐熱性樹脂層2との接合を担う層であり、主剤としてのポリエステル樹脂と硬化剤としての多官能イソシアネート化合物とによる二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂を含む接着剤で構成されている。

【0034】

前記ポリエステル樹脂はジカルボン酸およびジアルコールを原料とする共重合体であり、本発明においては、原料のジカルボン酸およびジアルコールの種類および組成を規定し、ポリエステル樹脂の分子量を規定することによって、接着強度および成形性を高めて深い成形を行った時の層間剥離を抑制する。

【0035】

前記ジカルボン酸として脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸の両方を用いる。脂

50

脂肪族ジカルボン酸のメチレン鎖のメチレン数の奇偶は樹脂の結晶性に影響を及ぼす因子であり、偶数のメチレンを有するジカルボン酸は結晶性の高い硬い樹脂を生成する。本発明においては、偶数のメチレンを有する脂肪族ジカルボン酸を用いる。メチレン数が偶数の脂肪族ジカルボン酸として、コハク酸（メチレン数2）、アジピン酸（メチレン数4）、スベリン酸（メチレン数6）、セバシン酸（メチレン数8）を例示できる。これらのジカルボン酸を用いることにより、接着強度が高くかつ成形性の良い樹脂を生成し、成形性が良く側壁の高いケースへの成形が可能であり、かつ金属箔層4と耐熱性樹脂層2との層間剥離を抑制しうる成形用包装材となし得る。

また、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸の合計量に対する芳香族ジカルボン酸の含有率を40～80モル%の範囲とすることにより、換言すると、脂肪族ジカルボン酸の含有率を20～60モル%の範囲にとどめることにより、接着強度が高くかつ成形性の良い樹脂を生成し、成形性が良く側壁の高いケースへの成形が可能であり、かつ金属箔層4と耐熱性樹脂層2との層間剥離を抑制しうる成形用包装材となし得る。また、芳香族ジカルボン酸の含有率が40モル%未満では膜物性が低下して凝集剥離が発生しやすくなるので、層間剥離が発生し易くなる。一方、芳香族ジカルボン酸の含有率が80%を超えると樹脂が硬くなって密着性能が低下する傾向がある。特に好ましい芳香族ジカルボン酸の含有率は50～70モル%である。芳香族ジカルボン酸の具体例として、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、無水フタル酸を例示することができる。

【0036】

前記ジアルコールとして、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、オクタジオール、1,4-シクロヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパジオールを例示できる。

【0037】

前記ポリエステル樹脂の分子量は、数平均分子量（ M_n ）を8,000～25,000、重量平均分子量（ M_w ）を15,000～50,000の範囲にそれぞれ規定し、さらにこれらの比率（ M_w/M_n ）を1.3～2.5とする。数平均分子量（ M_n ）が8,000以上であり、重量平均分子量（ M_w ）が15,000以上であることで適性な塗膜強度と耐熱性が得られ、数平均分子量（ M_n ）が25,000以下であり、重量平均分子量（ M_w ）が50,000以下であることで硬くなり過ぎずに適性な塗膜伸びが得られる。また、これの比率（ M_w/M_n ）が1.3～2.5であることで適性な分子量分布となり接着剤塗布適性（分布が広い）と性能（分布が狭い）のバランスを保つことができる。前記ポリエステル樹脂の特に好ましい数平均分子量（ M_n ）は10,000～23,000であり、特に好ましい重量平均分子量（ M_w ）は20,000～40,000であり、特に好ましい（ M_w/M_n ）は1.5～2.3である。

【0038】

前記ポリエステル樹脂の分子量は、多官能性であるイソシアネートで鎖伸長することで調整することができる。即ち、主剤中のポリエステル成分をNCOで連結すると末端が水酸基のポリマーが生成され、イソシアネート基とポリエステルの水酸基との当量比の調整によりポリエステル樹脂の分子量を調整することができる。本発明においては、これらの当量比（OH/NCO）が1.01～1.0となるように連結したものをを用いることが好ましい。また、他の分子量調整方法として、ジカルボン酸とジアルコールの縮重合反応の反応条件（ジカルボン酸とジアルコールの配合モル比の調整）の調整を挙げることができる。

【0039】

さらに、接着主剤の添加剤としてエポキシ系樹脂やアクリル系樹脂を添加しても良い。

【0040】

前記硬化剤としての多官能イソシアネート化合物は、芳香族系、脂肪族系、脂環族系の各種イソシアネート化合物を使用できる。具体例としては、脂肪族系のヘキサメチレンジ

10

20

30

40

50

イソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、芳香族系の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）等のジイソシアネートの１種類又は２種類以上からの多官能イソシアネート変性体が挙げられる。変性手段として水、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多官能活性水素化合物とのアダクト体の他に、イソシアヌレート化、カルボジイミド化、ポリメリック化等の多量化反応による多官能イソシアネート変性体が挙げられ、これらの１種または２種以上を混合して用いることもできる。２種以上のイソシアネート化合物を混合して用いる場合は、硬化後の接着強度を増大させて耐熱性樹脂層２の剥離防止効果を得るために、硬化剤中に芳香族系イソシアネート化合物を５０モル％以上含有していることが好ましい。特に好ましい芳香族系イソシアネート化合物の含有率は７０モル％以上である。

10

【００４１】

前記二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂において、主剤と硬化剤との配合割合はポリオール水酸基（ $-OH$ ）１モルに対してイソシアネート官能基（ $-NCO$ ）２～２５モルの割合で配合されていることが好ましい。これらのモル比（ $-NCO$ ）／（ $-OH$ ）が２未満でイソシアネート官能基（ $-NCO$ ）が少なくなると、十分な硬化反応が行われず適性な塗膜強度および耐熱性が得られなくなるおそれがある。一方、（ $-NCO$ ）／（ $-OH$ ）が２５を超えてイソシアネート官能基（ $-NCO$ ）が多くなると、ポリオール以外の官能基との反応が進み過ぎて塗膜が硬くなりすぎて適性な伸びが得られなくなるおそれがある。特に好ましいポリオール水酸基とイソシアネート官能基のモル比（ $-NCO$ ）／（ $-OH$ ）は５～２０である。

20

【００４２】

前記二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂は、成形用包装材１の良好な成形性と層間の接合強度とを確保するために、反応後の硬化膜の物性の引張試験（JIS K7162）によるヤング率が７０～４００MPaであることが好ましい。特に好ましいヤング率は１００～３００MPaである。また、破断強度が２０～７０MPaであり、破断伸びが５０～４００％であることが好ましい。特に好ましい破断強度は３０～５０MPaであり、特に好ましい破断伸びは１００～３００％である。さらに、引張応力－歪み曲線（S－S曲線）が破断前に強度低下を示さないことが好ましい。図２はS－S曲線の３つのパターンを示している。引張応力に対してパターンＡは歪み量が小さくパターンＢは歪み量が多いがいずれも引張応力の増加に伴って歪み量が増加しており、破断前の強度低下は見られない。一方、パターンＣは歪み量の増加の過程で引張応力が低下しており、破断前に強度低下を示している。本発明においては、二液硬化型接着剤の硬化膜がS－S曲線において強度低下がないことが好ましい。さらに好ましくは、S－S曲線において強度が急激に変化する屈曲点がないことが好ましい。

30

【００４３】

前記二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂を含む接着剤は、ポリエステル樹脂の原料であるジカルボン酸およびジアルコールを縮重合し、要すればさらに多官能性であるイソシアネートで鎖伸長し、溶媒及びウレタン化反応触媒、接着力向上の為にカップリング剤やエポキシ樹脂、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤を混合して流動状のポリエステル樹脂液とし、これに硬化剤である多官能イソシアネート化合物あるいはさらに溶媒を配合して低粘度流動状物として調製する。金属箔層４と耐熱性樹脂層２との貼り合わせ方法は限定されないが、ドライラミネートと呼ばれる方法を推奨できる。具体的には、金属箔層４の上面または耐熱性樹脂層２の下面、あるいはこれらの両方の面に調製した接着剤を塗布し、溶媒を蒸発させて乾燥皮膜とした後に金属箔層４と耐熱性樹脂層２を貼り合わせる。その後さらに二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂の硬化条件に従って硬化させる。これにより、金属箔層４と耐熱性樹脂層２とが第１接着剤層５を介して接合される。なお、接着剤の塗布手法は、グラビアコート法、リバースロールコート法、リップロールコート法等を例示できる。

40

【００４４】

前記第１接着剤層５の硬化後の厚みは０．１～１０μmの範囲が好ましい。０．１μm

50

以上であることで接着強度を確保でき、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることで良好な成形性を保ち、かつ第1接着剤層5が部分的に割れてしまうことを十分に防止できる。

【0045】

(第2接着剤層)

前記第2接着剤層6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。中でも、アクリル系接着剤、ポリオレフィン系接着剤を用いるのが好ましく、この場合には、包装材1の耐電解液性および水蒸気バリア性を向上させることができる。

10

【0046】

金属箔層4と熱可塑性樹脂層3との貼り合わせ方法は限定されないが、上述した金属箔層4と耐熱性樹脂層2との貼り合わせと同じく、第2接着剤層を構成する接着剤を塗布して乾燥させた後に貼り合わせるドライラミネート法を例示できる。

【0047】

(成形用包装材の作製)

金属箔層4の上面に上述したドライラミネート法により耐熱性樹脂層2を貼り合わせ、下面にドライラミネート法により熱可塑性樹脂層3を貼り合わせて積層物とする。この積層物を使用する接着剤の硬化条件に従って所定温度で保持することにより、金属箔層4の両面に、それぞれ第1接着剤層5および第2接着剤層6を介して耐熱性樹脂層2および熱可塑性樹脂層3が接合されて成形用包装材1が作製される。

20

【0048】

なお、本発明の成形用包装材は各層の貼り合わせ方法および貼り合わせの工程を上記の方法および工程に限定するものではなく、他の方法や工程によって作製した場合も本発明に含まれる。

【0049】

なお、本発明は内側層である熱可塑性樹脂層3と金属箔層4との貼り合わせ形態を規定するものではなく、前記第2接着剤層6を介して行う貼り合わせは一例に過ぎない。

【0050】

[成形用包装材の他の形態]

本発明の成形用包装材は図1に示した積層構造に限定されるものではない。外側層として耐熱性樹脂層2と金属箔層4とが上述した組成の第1接着剤層5で接合されている限り、内側層の積層構造やこれらを構成する材料は限定されない。また、層を追加して包装材として機能を向上させることができる。図3に示した成形用包装材10は、金属箔層4の両面に化成皮膜11a、11bを形成したものである。

30

【0051】

(金属箔層の化成皮膜)

成形用包装材の外側層および内側層は樹脂からなる層であり、これらの樹脂層には極微量ではあるが、ケースの外部からは光、酸素、液体が入り込むおそれがあり、内部からは内容物(電池の電解液、食品、医薬品等がしみ込むおそれがある。これらの侵入物が金属箔層に到達すると金属箔層の腐食原因となる。本発明の成形用包装材においては、金属箔層4の表面に耐食性の高い化成皮膜11a、11bを形成することにより、金属箔層4の耐食性向上を図ることができる。

40

【0052】

化成皮膜は金属箔表面に化成処理を施すことによって形成される皮膜であり、例えば、金属箔にクロメート処理、ジルコニウム化合物を用いたノンクロム型化成処理を施すことによって形成することができる。例えば、クロメート処理の場合は、脱脂処理を行った金属箔の表面に下記1)~3)のいずれかの混合物の水溶液を塗工した後乾燥させる。

1)リン酸と、クロム酸と、フッ化物の金属塩およびフッ化物の非金属塩のうちの少なくとも一方と、の混合物

50

2) リン酸と、アクリル系樹脂、キトサン誘導体樹脂およびフェノール系樹脂のうちのいずれかと、クロム酸およびクロム(III)塩のうちの少なくとも一方と、の混合物

3) リン酸と、アクリル系樹脂、キトサン誘導体樹脂、フェノール系樹脂のうちのいずれかと、クロム酸およびクロム(III)塩のうちの少なくとも一方と、フッ化物の金属塩およびフッ化物の非金属塩のうちの少なくとも一方と、の混合物

前記化成皮膜11a、11bはクロム付着量として $0.1 \sim 50 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、特に $2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ が好ましい。かかる厚さまたはクロム付着量の化成皮膜によって高耐食性の成形用包装材となし得る。

【0053】

なお、図3の成形用包装材10は金属箔層4の両面に化成皮膜11a、11bを形成した例であるが、どちらか一方の面に化成皮膜を有する包装材も本発明に含まれる。

【0054】

[成形ケース]

図4Aおよび図4Bは本発明にかかる成形ケースの一例である。前記成形ケース20は側壁21aおよび底壁21bからなる四角形凹状のケース本体21と、このケース本体21の開口周縁から外方にフランジ22が延出形成された立体形状のケースであり、例えば電池ケースとして用いられる。前記成形ケース20は、本発明の成形用包装材を絞り成形、張り出し成形等によって成形することによって得ることができる。

【0055】

図5は、絞り成形用の金型30を用いた成形ケース20の成形方法を示す断面図であり、平板状の成形用包装材を立体形状に成形する工程を示している。前記金型30は、成形用包装材を押し込んで四角形のケース本体21の内面形状を成形するパンチ31と、前記パンチ31に押し込まれた成形用包装材を流入させる四角形の穴32をするダイス33と、前記ダイス33の穴32と同寸の四角形の穴34を有し、穴32、34の周りで成形用包装材を抑えるブランクホルダー35とを備えている。絞り成形は、ダイス33の穴32に成形用包装材をパンチ31で押し込み、パンチ31からの引張力によって材料のフランジ部分を穴32内に引き込むことによって側壁21aを形成する加工方法であり、穴32内に引き込まれた部分がケース本体21となり、ダイス33とブランクホルダー35に挟まれた部分がフランジ22である。

【0056】

前記成形ケース20においては、ケース内容積を確保するために、肩部23の曲率半径(R)が小さく、ケース本体21の側壁21aが高いこと、即ち成形深さ(D)が深いことが望まれる。一方、前記成形ケース20の成形において、成形時に最も大きい応力が発生するのはフランジ22とケース本体21の側壁21aとの境界領域である肩部23である。そして、成形ケース20において耐熱性樹脂層2の剥離が発生しやすい部分は成形時に大きい応力が発生した肩部23である。前記肩部23に発生する応力は、曲率半径(R)が小さくなるほど大きくなり、成形深さ(D)が深くなるほど大きくなる。従って、望まれるケース形状は肩部23で剥離が発生しやすい形状であると言える。

【0057】

なお、図4Bに示すように、本発明における成形ケース20の肩部23の曲率半径(R)とは、ケース外面における曲率半径である。

【0058】

本発明の成形用包装材は耐熱性樹脂層が剥離しにくいという特性を有するので、肩部23の曲率半径(R)が小さく、成形深さ(D)の深い成形ケースの材料として好適である。具体的には、図4Bに参照されるように、肩部23の曲率半径(R)が2mm以下であり、ケース本体21の成形深さ(D)が2mm以上である成形ケースの材料として好適である。特に適用意義の大きい肩部23の曲率半径(R)は1mm以下である。また、特に適用意義が大きく好ましい成形深さ(D)は3~20mmであり、特に好ましい成形深さ(D)は4~10mmである。

【0059】

10

20

30

40

50

なお、図 5 に参照されるように、前記成形ケース 20 の肩部 23 の曲率半径 (R) は成形に用いるダイス 33 の肩部 36、即ち、ダイス 33 の上面と穴 34 の側壁とによって形成される出隅の曲率半径 (Rd) が反映されるので、成形ケース 20 の肩部 23 の形状はダイス 33 の肩部 36 の形状によって設計することができる。

【実施例】

【0060】

次に、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれら実施例のものに特に限定されるものではない。

以下の実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 6 において、図 3 に示した積層構造の成形用包装材 10 を作製した。これらは第 1 接着剤層 5 の組成のみが異なり、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。

【0061】

金属箔層 4 は厚さ 35 μm のアルミニウム箔 4 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 11a、11b を形成した。この化成皮膜 11a、11b によるクロム付着量は 10 mg/m^2 である。

【0062】

外側層である耐熱樹脂層 2 は厚さ 25 μm の二軸延伸ナイロンフィルムであり、内側層である熱可塑性樹脂層 3 は厚さ 30 μm の未延伸ポリプロピレンフィルムである。また、第 2 接着剤層 6 にはポリアクリル接着剤を使用した。

【0063】

実施例 1

まず、二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂剤の主剤であるポリエステル樹脂 (ポリエステルポリオール) を作製する。主剤は、ネオペンチルグリコール 30 モル部、エチレングリコール 30 モル部、1, 6 - ヘキサンジオール 40 モル部を 80 で溶解し、攪拌しながら脂肪族ジカルボン酸であるアジピン酸 (メチレン数 4) 30 モル部、芳香族ジカルボン酸であるイソフタル酸 70 モル部を 210 で 20 時間縮重合反応させてポリエステルポリオールを得た。このポリエステルポリオールの数平均分子量 (M_n) 12,000、重量平均分子量 (M_w) 20,500、これらの比率 (M_w/M_n) 1.71、である。さらに、このポリエステルポリオール 40 質量部に酢酸エチル 60 質量部を加えて、粘度 500 $\text{mPa} \cdot \text{s}/25$ の流動状のポリエステル樹脂溶液とした。また、水酸基価は 2.2 $\text{mg KOH}/\text{g}$ (溶液値) であった。

【0064】

前記主剤樹脂溶液 100 質量部に対し、硬化剤として芳香族系イソシアネート化合物であるトリレンジイソシアネート (TDI) とトリメチロールプロパンとのアダクト体でトリレンジイソシアネート (TDI) を 100% 使用した多官能性イソシアネート化合物 (NCO% 13.0%、固形分 75%) の 13 質量部を配合し、さらに酢酸エチル 86 質量部を配合して良く攪拌することによって、ポリエステルウレタン樹脂接着剤を得た。

前記主剤組成において、ジカルボン酸の合計量に対する芳香族カルボン酸の含有率 (モル%)、およびジアルコール合計量に対する各ジアルコールの含有率 (モル%) は表 1 に示すとおりである。また、イソシアネート官能基 ($-\text{NCO}$) とポリエステルポリオール水酸基 ($-\text{OH}$) のモル比 ($-\text{NCO})/(-\text{OH})$ は 1.0 である。

【0065】

次に、両面に化成皮膜 11a、11b を形成したアルミニウム箔 4 の一方の面に前記二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂接着剤を塗布して乾燥させて第 1 接着剤層 5 を形成した。この第 1 接着剤層 5 の乾燥後の重量は 3.5 g/m^2 であり、厚みは 5 μm である。前記第 1 接着剤層 5 上に耐熱性樹脂層 2 を貼り合わせた。一方、前記アルミニウム箔 4 の他方の面にはポリアクリル接着剤を塗布して乾燥させて第 2 接着剤層 6 とし、第 2 接着剤層 6 上に熱可塑性樹脂層 3 を貼り合わせた。この積層体を 40 環境下で 5 日間放置することによって、図 3 に示す成形用包装材 10 を得た。

【 0 0 6 6 】

実施例 2

主剤の材料として、ジカルボン酸の合計量に対する芳香族カルボン酸（イソフタル酸）の含有率を 6 0 モル % としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、図 3 に示す成形用包装材 1 0 を得た。

【 0 0 6 7 】

実施例 3

主剤の材料として、ジカルボン酸の合計量に対する芳香族カルボン酸（イソフタル酸）の含有率を 5 0 モル % としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、図 3 に示す成形用包装材 1 0 を得た。

10

【 0 0 6 8 】

実施例 4

主剤の材料として、ジカルボン酸の合計量に対する芳香族カルボン酸（イソフタル酸）の含有率を 4 0 モル % としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、図 3 に示す成形用包装材 1 0 を得た。

【 0 0 6 9 】

実施例 5

実施例 1 と同じ出発材料を用い表 1 の配合にて、ジカルボン酸全量に対するジオール成分全量の配合モル比を実施例 1 より多く調整することにより分子量の異なるポリエステルポリオールを作製した。このポリエステルポリオールの数平均分子量（ M_n ）は 8 , 9 0 0 、重量平均分子量（ M_w ）は 1 5 , 0 0 0 、 M_w / M_n は 1 . 6 9 である。ポリエステルポリオール水酸基（ $-OH$ ）と硬化剤 NCO 基のモル比（ $-NCO$ ）/（ $-OH$ ）を 5 とした以外は実施例 1 と同様にして、図 3 に示す成形用包装材 1 0 を得た。

20

【 0 0 7 0 】

実施例 6

実施例 1 と同じ出発材料を用い表 1 の配合にて、ジカルボン酸全量に対するジオール成分全量の配合モル比を実施例 1 より少なく調整することにより分子量の異なるポリエステルポリオールを作製した。このポリエステルポリオールの数平均分子量（ M_n ）は 2 5 , 0 0 0 、重量平均分子量（ M_w ）は 5 0 , 0 0 0 、 M_w / M_n は 2 . 0 0 である。ポリエステルポリオール水酸基（ $-OH$ ）と硬化剤 NCO 基のモル比（ $-NCO$ ）/（ $-OH$ ）を 2 0 とした以外は実施例 1 と同様にして、図 3 に示す成形用包装材 1 0 を得た。

30

【 0 0 7 1 】

実施例 7

実施例 1 の硬化剤のジイソシアネート成分を芳香族のトリレンジイソシアネート（ TDI ）8 0 モル % と脂肪族イソシアネート化合物であるヘキサメチレンジイソシアネート（ HDI ）2 0 モル % に変更したトリレンジイソシアネート（ TDI ）とヘキサメチレンジイソシアネート（ HDI ）とトリメチロールプロパンとのアダクト体である多官能イソシアネート化合物（ $NCO\%$ 1 3 . 0 % 、固形分 7 5 % ）としたこと以外は実施例 1 と同様にして、図 3 に示す成形用包装材 1 0 を得た。

【 0 0 7 2 】

実施例 8

主剤と硬化剤の配合割合を（ $-NCO$ ）/（ $-OH$ ）のモル比を 2 0 とした以外は実施例 1 と同様にして、図 3 に示す成形用包装材 1 0 を得た。

40

【 0 0 7 3 】

比較例 1

主剤の材料として脂肪族カルボン酸をメチレン数が 7 のアゼライン酸に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、図 3 に示す成形用包装材 1 0 を得た。

【 0 0 7 4 】

比較例 2

主剤の材料として、ジカルボン酸の合計量に対する芳香族カルボン酸（イソフタル酸）

50

の含有率を30モル%としたこと以外は、実施例1と同様にして、図3に示す成形用包装材10を得た。

【0075】

比較例3

主剤の材料として、ジカルボン酸の合計量に対する芳香族カルボン酸（イソフタル酸）の含有率を90モル%としたこと以外は、実施例1と同様にして、図3に示す成形用包装材10を得た。

【0076】

比較例4

実施例1と同じ出発材料を用い、ジカルボン酸全量に対するジオール成分全量の配合モル比を比較例1より多く調整することにより分子量の異なるポリエステルポリオールを作製した。このポリエステルポリオールの数平均分子量（ M_n ）は6,700、重量平均分子量（ M_w ）は8,400、 M_w/M_n は1.25である。ポリエステルポリオール水酸基（ $-OH$ ）と硬化剤NCO基のモル比（ $-NCO$ ）/（ $-OH$ ）を4としたそれ以外は実施例1と同様にして、図3に示す成形用包装材10を得た。

【0077】

比較例5

比較例1と同じ出発材料を用い、ジカルボン酸全量に対するジオール成分全量の配合モル比を比較例1より少なく調整することにより分子量の異なるポリエステルポリオールを作製した。このポリエステルポリオールの数平均分子量（ M_n ）は26,000、重量平均分子量（ M_w ）は66,000、 M_w/M_n は2.54である。ポリエステルポリオール水酸基（ $-OH$ ）と硬化剤NCO基のモル比（ $-NCO$ ）/（ $-OH$ ）を2.3とした以外は比較例1と同様にして、図3に示す成形用包装材10を得た。

【0078】

比較例6

比較1の硬化剤のジイソシアネート成分を脂肪族イソシアネート化合物であるヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）100%とトリメチロールプロパンとのアダクト体である多官能イソシアネート化合物（NCO%13.0%、固形分75%）としたこと以外は比較例1と同様にして、図3に示す成形用包装材10を得た。

【0079】

表1に各例で使用した接着剤の詳細を再掲する。

【0080】

上記のようにして得られた各成形用包装材について下記評価法に基づいて評価を行った。それらの結果を表1に示す。

【0081】

層間剥離の有無の評価法

作製した成形用包装材を110mm×180mmに切断して成形用素材とし、図5に参照される金型30を用いて絞り成形を行い、図4Aおよび図4Bに示す四角形の電池ケース20を異なる成形条件で作製した。

【0082】

前記金型30は成形高さフリーのストレート金型であり、寸法の異なる2種類のダイス33を使用した。2種類のダイス33は、穴32の平面寸法が長辺60mm×短辺45mmであり、穴32の4隅の曲率半径が2mmであることが共通し、肩部36の曲率半径（ R_d ）のみが異なる。肩部36の曲率半径（ R_d ）は1mmと2mmである。パンチ31およびブランクホルダー35は共通であり、パンチ31の肩部の曲率半径（ R_p ）は1mmである。

【0083】

上記の金型30において、2種類のダイス33を用いて、それぞれ、内側の熱可塑性樹脂層3をパンチと接触させる態様で絞り成形を行い、成形深さ（ D ）が3mmと5mmの電池ケース20を作製した。即ち、各例の成形用素材について4種類の形状の電池ケース

10

20

30

40

50

20を作製した。前記電池ケース20の肩部23の曲率半径(R)はダイス33の肩部36の曲率半径(Rd)に等しいので、4種類のケースの寸法は、R:2mm×D:3mm、R:2mm×D:5mm、R:1mm×D:3mm、R:1mm×D:5mmである。

【0084】

作製した電池用ケースを90に設定した乾燥機中に入れ、3時間経過後に取り出し、目視観察により耐熱性樹脂層2のデラミネーション(剥離)の有無を調べ、下記の基準で評価した。

○:デラミネーション発生なし

×:デラミネーション発生あり

【0085】

硬化膜の物性

実施例1で使用した二液硬化型ポリエステルポリウレタン樹脂接着剤の硬化膜を作成してその物性を評価した。

【0086】

非接着性の未処理PPフィルムに乾燥後の厚みが50μmとなるように二液硬化型ポリエステルポリウレタン樹脂接着剤を塗布し、溶媒を乾燥させた後、残存イソシアネートが5%以下になるまで60でエージングを行って硬化させた。硬化膜を未処理PPフィルムから剥離し、15mm幅に切断したものを試験片とした。

【0087】

作製した試験片を標点距離50mm、引張速度200mm/minの条件で引張試験を行ったところ、ヤング率は140MPaであり、破断強度は30MPaであり、破断伸びは300%であった。

【0088】

また、この引張試験におけるS-S曲線を求めたところ、そのパターンは図2に示したパターンAであった。

実施例2～8及び比較例1～6についても同様に硬化膜を作成してその物性を評価し、表1に記載した。

【0089】

10

20

【表 1】

第 1 接着剤層（二液硬化型ポリエステルウレタン接着剤）		実			施				例			比 較 例																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
		主 剤（ポリエステル樹脂）			ジカルボン酸	脂肪酸（メチレン数）	芳香族			芳香族含有率（モル％）	イソフタル酸			アゼライン酸（7）	アジピン酸（4）			アゼライン酸（7）																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
							1	2	3		4	5	6		7	8	1		2	3	4	5	6																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		

表 1 から明らかなように、本発明の実施例 1 ～ 8 の成形用包装材は、成形後高温環境においても耐熱可塑性樹脂層が剥離することがなかった。これに対し、接着剤組成が本発明の範囲を逸脱する比較例は剥離が発生した。

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明に係る成形用包装材は、ノートパソコン用、携帯電話用、車載用、定置型のリチウムイオンポリマー二次電池等の電池のケースとして好適に用いられ、これ以外にも、食品の包装材、医薬品の包装材として好適であるが、特にこれらの用途に限定されるものではない。中でも、電池ケース用として特に好適である。

【符号の説明】

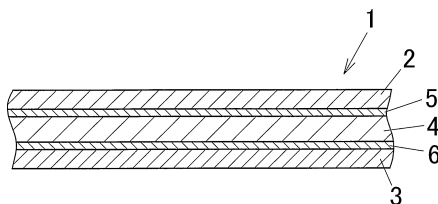
【0092】

- 1、10 ... 成形用包装材
- 2 ... 耐熱性樹脂層 (外側層)
- 3 ... 熱可塑性樹脂層 (内側層)
- 4 ... 金属箔層 (アルミニウム箔)
- 5 ... 第 1 接着剤層
- 6 ... 第 2 接着剤層
- 11a、11b ... 化成皮膜
- 20 ... 成形ケース (電池ケース)
- 23 ... 肩部
- 30 ... 金型
- R ... 肩部の曲率半径
- D ... 成形深さ

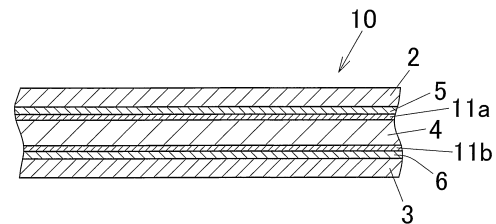
10

20

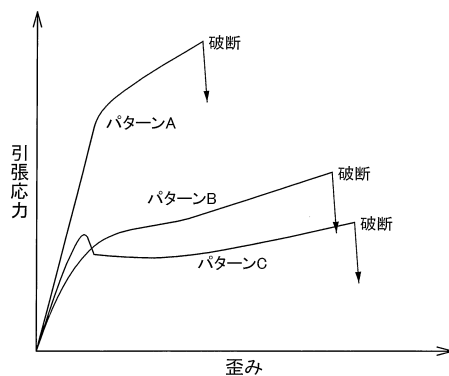
【図 1】



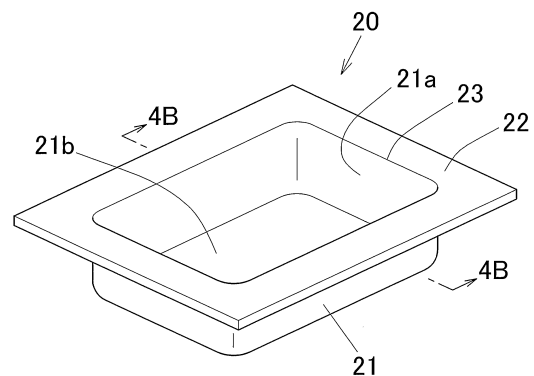
【図 3】



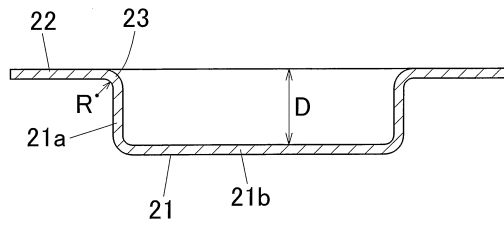
【図 2】



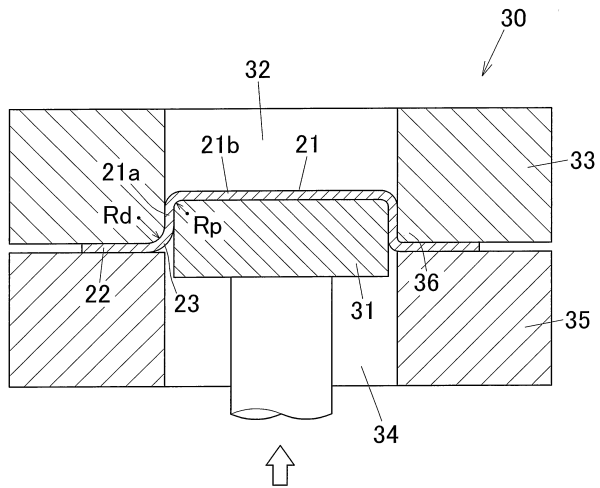
【図 4 A】



【図 4 B】



【図 5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭 6 2 - 0 9 4 5 4 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 7 2 6 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 6 3 6 8 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 0 8 3 8 4 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 8 3 2 6 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 6 5 D	1 / 0 0	-	1 / 4 8
B 6 5 D	6 5 / 0 0	-	6 5 / 4 6
B 3 2 B	1 / 0 0	-	4 3 / 0 0
C 0 9 J	9 / 0 0	-	2 0 1 / 1 0