



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월22일

(11) 등록번호 10-2411295

(24) 등록일자 2022년06월16일

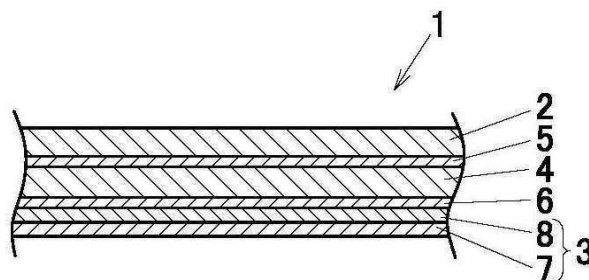
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B32B 27/32* (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)  
*B32B 7/12* (2019.01) *H01G 11/78* (2013.01)  
*H01M 50/116* (2021.01) *H01M 50/124* (2021.01)
- (52) CPC특허분류  
*B32B 27/32* (2021.01)  
*B32B 15/08* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0104423(분할)  
(22) 출원일자 2021년08월09일  
심사청구일자 2021년09월01일
- (65) 공개번호 10-2021-0100582  
(43) 공개일자 2021년08월17일  
(62) 원출원 특허 10-2017-0076582  
원출원일자 2017년06월16일  
심사청구일자 2020년02월03일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2016-159935 2016년08월17일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2016072161 A\*  
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 1 항
- (73) 특허권자  
쇼와 덴코 패키징 가부시키키가이샤  
일본국 가나가와켄 이세하라시 스즈카와 31
- (72) 발명자  
요시노 켄지  
일본국 가나가와켄 이세하라시 스즈카와 31 쇼와  
덴코 패키징 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인  
최달용
- 심사관 : 이민영

(54) 발명의 명칭 축전 디바이스용 외장재 및 축전 디바이스

## (57) 요약

외측층으로서의 내열성 수지층(2)와, 내측층으로서의 실런트층(3)과, 이들 양 층 사이에 배치된 금속박층(4)을 포함하고, 실런트층(3)의 적어도 최내층(7)이, 일래스토머 변성 올레핀계 수지를 함유하고, 그 일래스토머 변성 올레핀계 수지는, 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 호모 폴리프로필렌 또는/및 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 랜덤 공중합체로 이루어지고, 상기 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 랜덤 공중합체는, 공중합 성분으로서 프로필렌 및 프로필렌을 제외한 다른 공중합 성분을 함유하는 랜덤 공중합체의 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성체인 구성으로 한다. 이 구성에 의해, 고온 환경하에 장기간 노출되어도 외장재의 실 부의 밀봉성을 양호하게 유지할 수 있는 축전 디바이스용 외장재를 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*B32B 7/12* (2019.01)  
*H01G 11/78* (2021.01)  
*H01M 50/116* (2021.01)  
*H01M 50/124* (2021.01)  
*B32B 2307/54* (2013.01)  
*B32B 2457/16* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

W02016125684 A1  
JP2010040568 A  
JP2011216390 A  
JP2013226838 A  
JP2016122569 A  
JP2014026778 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

외측층으로서의 내열성 수지층과, 내측층으로서의 실런트층과, 이들 양 층 사이에 배치된 금속박층을 포함하는 축전 디바이스용 외장재에 있어서,

상기 실런트층은, 1층 내지 복수층으로 이루어지고, 상기 실런트층의 적어도 최내층이, 일래스토머 변성 올레핀계 수지를 함유하고,

상기 일래스토머 변성 올레핀계 수지는, 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 호모 폴리프로필렌 및 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 랜덤 공중합체로 이루어지고,

상기 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 랜덤 공중합체는, 공중합 성분으로서 프로필렌 및 프로필렌을 제외한 다른 공중합 성분을 함유하는 랜덤 공중합체의 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성체인 것을 특징으로 하는 축전 디바이스용 외장재.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 스마트 폰, 태블릿 등의 휴대 기기에 사용되는 전지나 콘덴서, 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 풍력 발전, 태양광 발전, 야간 전기의 축전용으로 사용되는 전지나 콘덴서 등의 축전 디바이스용의 외장재 및 축전 디바이스에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 명세서 및 특허청구의 범위에서, 「인장항복강도」라는 용어는, JIS K7127-1999(인장시험 방법)에 준거하여, 시료폭 15mm, 표선 사이 거리 50mm, 인장 속도 100mm/분의 조건으로 측정하여 얻어진 인장항복강도(인장항복 세기)를 의미한다.

#### 배경 기술

[0004] 리튬 이온 2차 전지는, 예를 들면 노트 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라, 휴대 전화 등의 전원으로서 널리 사용되고 있다. 이 리튬 이온 2차 전지로서는, 전지 본체부(정극, 부극 및 전해질을 포함하는 본체부)의 주위를 케이스로 포위한 구성의 것이 사용되고 있다. 이 케이스용 재료(외장재)로서는, 예를 들면, 내열성 수지 필름으로 이루어지는 외층, 알루미늄박층, 열가소성 수지 필름으로 이루어지는 내층이 이 순서로 접착 일체화된 구성의 것이 공지이다(특허 문헌 1 참조).

[0005] 그리고, 축전 디바이스는, 축전 디바이스 본체가 한 쌍의 외장재로 끼워 넣어져서 상기 한 쌍의 외장재의 상호의 주연부끼리가 용착 접합(히트 실)됨에 의해 밀봉되어 구성되어 있다. 이와 같은 히트 실 접합으로 충분히 밀봉됨으로써, 전해액의 누출을 방지할 수 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1 : 일본 특개2005-22336호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 그런데, 이와 같은 리튬 이온 2차 전지 등의 전지는, 노트 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화 등의 상온 환경하에서의 사용을 상정하고 있다.

[0008] 그런데, 근래, 이와 같은 리튬 이온 2차 전지의 사용 용도의 다양화에 수반하여, 자동차 용도로의 사용으로 대표되는 바와 같은 고온 환경하에 노출되는 외부에서 사용하는 새로운 용도도 증가하여 오고 있다.

[0009] 예를 들면, 자동차 용도로의 사용에서는, 자동차가 여름철의 옥외에서 주차되어 있는 상황에서는 상당한 고온이 되어 있고, 따라서 리튬 이온 2차 전지 등의 전지로서도 이와 같은 고온 환경하에 장기간 노출되어도 외장재의 실 부의 밀봉성을 양호하게 유지할 수 있는 외장재의 개발이 요망되고 있다.

[0010] 본 발명은, 이러한 기술적 배경을 감안하여 이루어진 것으로, 고온 환경하에 장기간 노출되어도 외장재의 실 부의 밀봉성을 양호하게 유지할 수 있는 축전 디바이스용 외장재 및 축전 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 이하의 수단을 제공한다.

[0013] [1] 외측층으로서의 내열성 수지층과, 내측층으로서의 실런트층과, 이들 양 층 사이에 배치된 금속박층을 포함하는 축전 디바이스용 외장재에 있어서,

[0014] 상기 실런트층은, 1층 내지 복수층으로 이루어지고,

[0015] 상기 실런트층의 적어도 최내층이, 일래스토머 변성 올레핀계 수지를 함유하고,

[0016] 상기 일래스토머 변성 올레핀계 수지는, 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 호모 폴리프로필렌 또는/및 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 랜덤 공중합체로 이루어지고,

[0017] 상기 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 랜덤 공중합체는, 공중합 성분으로서 프로필렌 및 프로필렌을 제외한 다른 공중합 성분을 함유하는 랜덤 공중합체의 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성체인 것을 특징으로 하는 축전 디바이스용 외장재.

[0018] [2] 상기 최내층에서의 상기 올레핀계 열가소성 일래스토머의 함유율이 0.1질량% 이상 20질량% 미만인 전항 1에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0019] [3] 상기 최내층을 구성하는 상기 일래스토머 변성 올레핀계 수지의 용점이 160℃~180℃인 전항 1 또는 2에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0020] [4] 상기 최내층 내에 존재하는 올레핀계 열가소성 일래스토머 성분은, 복수의 결정화 온도를 갖는 것이고, 그 복수의 결정화 온도 중 가장 낮은 결정화 온도가 40℃~80℃인 전항 1~3의 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0021] [5] 상기 최내층 내에 존재하는 올레핀계 열가소성 일래스토머 성분의 MFR은, 0.1g/10분~1.4g/10분인 전항 1~4의 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0022] [6] 상기 실런트층을 구성하는 실런트 필름은, 80℃에서의 인장항복강도가 3.5MPa~15.0MPa인 전항 1~5의 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0023] [7] 상기 실런트층은, 복수층으로 이루어지고, 상기 실런트층에서의 상기 금속박층에 가장 가까운 층에 제2 실런트층이 배치되고, 그 제2 실런트층은, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체를 50질량% 이상 함유하고, 일래스토머 성분을 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 전항 1~6의 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0024] [8] 상기 금속박층과 상기 실런트층이 접착층을 통하여 접착되어 있는 전항 1~7의 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0025] [9] 상기 접착층은, 카르복실기를 갖는 올레핀계 수지와, 다관능 이소시아네이트 화합물을 포함하는 접착제로 이루어지는 전항 8에 기재된 축전 디바이스용 외장재.

[0026] [10] 축전 디바이스 본체부와,

[0027] 전항 1~9의 어느 한 항에 기재된 축전 디바이스용 외장재를 구비하고,

[0028] 상기 축전 디바이스 본체부가, 상기 외장재로 외장되어 있는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

### 발명의 효과

- [0030] [1]의 발명에서는, 외장재의 실런트층의 적어도 최내층이, 상기 특정한 일래스토머 변성 올레핀계 수지를 함유하는 구성이기 때문에, 고온 환경하에서도 외장재끼리의 초기 실 강도를 충분히 확보할 수 있음과 함께, 고온 환경하(예를 들면 여름철의 차내)에 장기간 놓여져도 충분한 실 강도를 유지할 수 있다.
- [0031] [2]의 발명에서는, 실런트층의 최내층에서의 올레핀계 열가소성 일래스토머의 함유율이 0.1질량% 이상 20질량% 미만임에 의해, 실런트층의 필름 강도가 증대하기 때문에, 그 실런트층에서의 파괴(깨짐)가 생기기 어려운 것으로 된다.
- [0032] [3]의 발명에서는, 실런트층의 최내층을 구성하는 일래스토머 변성 올레핀계 수지의 용점이 160℃~180℃이기 때문에, 외장재를 히트 실 할 때에 실런트층의 유출을 충분히 억제할 수 있고, 상기 고온 환경하에서의 내열성에도 우수하다.
- [0033] [4]의 발명에서는, 가장 낮은 결정화 온도가 40℃~80℃임으로써 상온에서의 접착 시간(히트 실 때의 접착 시간)을 단축할 수 있다.
- [0034] [5]의 발명에서는, 히트 실시에 수지(최내층의 올레핀계 수지)가 용출하기 어려운 것으로 되기 때문에, 보다 큰 접착 강도를 확보할 수 있다.
- [0035] [6]의 발명에서는, 실런트층에, 80℃에서의 인장항복강도가 3.5MPa~15.0MPa인 실런트 필름이 사용되고 있기 때문에, 축전 디바이스가 고온 환경하(예를 들면 여름철의 차내)에 장기간 놓여져서 사용되어도 내압 상승에 의한 외장재의 파열을 방지할 수 있다.
- [0036] [7]의 발명에서는, 가장 금속박층에 가까운 측에 있는 제2 실런트층은, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체를 50질량% 이상 함유하고, 일래스토머 성분을 함유하지 않는 구성이기 때문에, 금속박층측과의 접착성이 향상하고, 변형이 생겼다고 하여도 층 사이 박리가 생기기 어려운 것으로 된다. 또한, 가장 금속박층에 가까운 측에 있는 제2 실런트층이 일래스토머 성분을 함유하지 않기 때문에, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체와 일래스토머 성분과의 계면에 발생할 가능성이 있는 크레이즈(균열·간극이 없는 계면의 괴리)에 의한 금속박층 부근으로의 전해액의 침입이 없고, 충분한 절연성을 확보할 수 있다.
- [0037] [8]의 발명에서는, 금속박층과 실런트층과의 층 사이 접착력을 보다 높일 수 있다.
- [0038] [9]의 발명에서는, 접착층은, 카르복실기를 갖는 올레핀계 수지와, 다관능 이소시아네이트 화합물을 포함하는 접착제로 이루어지기 때문에, 내전해액성(耐電解液性)을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0039] [10]의 발명에서는, 고온 환경하에서도 외장재끼리의 초기 실 강도를 충분히 확보할 수 있음과 함께 고온 환경하(예를 들면 여름철의 차내)에 장기간 놓여져도 충분한 실 강도를 유지할 수 있는 외장재로 외장되어 이루어지는 고온 내구성에 우수한 축전 디바이스를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1은, 본 발명에 관한 축전 디바이스용 외장재의 한 실시 형태를 도시하는 단면도.  
 도 2는, 본 발명에 관한 축전 디바이스용 외장재의 다른 실시 형태를 도시하는 단면도.  
 도 3은, 본 발명에 관한 축전 디바이스의 한 실시 형태를 도시하는 단면도.  
 도 4는, 도 3의 축전 디바이스를 구성하는 외장재(평면형상의 것), 축전 디바이스 본체부 및 외장 케이스(입체형상으로 성형된 성형체)를 히트 실하기 전의 분리한 상태에서 도시하는 사시도.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 본 발명에 관한 축전 디바이스용 외장재(1)의 한 실시 형태를 도 1에 도시한다. 이 축전 디바이스용 외장재(1)는, 예를 들면, 리튬 이온 2차 전지용 외장재로서 사용되는 것이다. 상기 축전 디바이스용 외장재(1)는, 성형이 시행되는 일 없이 그대로 외장재로서 사용되어도 좋고, 예를 들면, 디프드로잉 성형, 장출(張出) 성형 등의 성형에 제공되어 외장 케이스(10)로서 사용되어도 좋다(도 4 참조).
- [0043] 상기 축전 디바이스용 외장재(1)는, 금속박층(4)의 일방의 면에 제1 접착제층(5)을 통하여 기재층(외측층)(2)이 적층 일체화됨과 함께, 상기 금속박층(4)의 타방의 면에 제2 접착제층(6)을 통하여 내측 실런트층(내측층)(3)이 적층 일체화된 구성으로 이루어진다(도 1, 2 참조).

- [0044] 도 1의 외장재(1)에서는, 상기 내측 실린트층(내측층)(3)은, 제1 실린트층(7)으로 이루어지는 단층(1층)으로 구성되어 있다. 따라서, 상기 제1 실린트층(7)이 가장 내측에 배치되어 있다(상기 제1 실린트층(7)이 최내층이다).
- [0045] 또한, 도 2의 외장재(1)에서는, 상기 내측 실린트층(내측층)(3)은, 최내층인 제1 실린트층(7)과, 상기 금속박층(4)에 가장 가까운 층에 배치된 제2 실린트층(8)으로 이루어지는 2층 적층 구성이고, 상기 제1 실린트층(7)이 가장 내측에 배치되어 있다.
- [0046] 본 발명에서, 상기 내측 실린트층(내측층)(3)은, 리튬 이온 2차 전지 등에서 사용되는 부식성이 강한 전해액 등에 대해서도 우수한 내약품성을 구비시킴과 함께, 외장재에 히트 실 성을 부여하는 역할을 담당하는 것이다. 상기 실린트층(내측층)(3)은, 무연신 실린트 필름으로 이루어진다.
- [0047] 본 발명에서는, 상기 실린트층(내측층)(3)은, 1층으로 형성되어 있어도 좋고, 2층 이상의 복수층으로 형성되어 있어도 좋지만, 상기 실린트층(내측층)(3)의 적어도 최내층(제1 실린트층)(7)은, 일래스토머 변성 올레핀계 수지를 함유하는 구성으로 한다.
- [0048] 상기 일래스토머 변성 올레핀계 수지(폴리프로필렌 블록 코폴리머)는, 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 호모 폴리프로필렌 또는/및 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 랜덤 공중합체로 이루어지는 것이 바람직하고, 상기 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 랜덤 공중합체는, 공중합 성분으로서 「프로필렌」 및 「프로필렌을 제외한 다른 공중합 성분」을 함유하는 랜덤 공중합체의 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성체이고, 상기 「프로필렌을 제외한 다른 공중합 성분」으로서, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-펜텐, 4메틸-1-펜텐 등의 올레핀 성분 외에, 부타디엔 등을 들 수 있다. 상기 올레핀계 열가소성 일래스토머로서는, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, EPR(에틸렌프로필렌 러버), 프로필렌-부텐 일래스토머, 프로필렌-부텐-에틸렌 일래스토머, EPDM(에틸렌-프로필렌-디엔 고무) 등을 들 수 있고, 그 중에서도, EPR(에틸렌프로필렌 러버)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 일래스토머 변성 올레핀계 수지에 관해, 「올레핀계 열가소성 일래스토머 변성」의 상태로서는, 그래프트 중합이라도 좋고, 기타의 변성 상태라도 좋다.
- [0050] 상기 일래스토머 변성 올레핀계 수지는, 예를 들면, 다음과 같은 리액터 메이드법에 의해 제조할 수 있다. 이것은, 한 예를 나타낸 것에 지나지 않고, 이와 같은 제법으로 제조된 것으로 특히 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 우선, 제1 리액터에 지글러 낮타 촉매, 조촉매, 프로필렌 및 수소를 공급하여 호모 폴리프로필렌을 중합한다. 얻어진 호모 폴리프로필렌은, 미반응의 프로필렌과 지글러 낮타 촉매를 포함한 상태로, 제2 리액터에 이동시킨다. 제2 리액터에서 다시 프로필렌과 수소를 가하여 호모 폴리프로필렌을 중합한다. 얻어진 호모 폴리프로필렌을 미반응의 프로필렌과 지글러 낮타 촉매를 포함하는 상태로 제3 리액터에 이동시킨다. 제3 리액터에서 다시 에틸렌, 프로필렌 및 수소를 가하여, 에틸렌과 프로필렌을 공중합시킨 에틸렌-프로필렌 러버(EPR)를 중합시킴에 의해, 상기 일래스토머 변성 올레핀계 수지를 제조할 수 있다. 예를 들면, 용매를 첨가하여 액상에서 제조함으로써 상기 일래스토머 변성 올레핀계 수지를 제조할 수 있고, 용매를 사용하지 않고서 기상(氣相)에서 반응을 행하게 함으로써 상기 일래스토머 변성 올레핀계 수지를 제조할 수 있다.
- [0052] 상기 실린트층(3)의 최내층(제1 실린트층)(7)에서의 상기 올레핀계 열가소성 일래스토머의 함유율은 0.1질량% 이상 20질량% 미만인 것이 바람직하다. 또한, 상기 실린트층(3)의 최내층(제1 실린트층)(7)에서의 호모 폴리프로필렌(올레핀계 열가소성 일래스토머로 변성되지 않은 부위) 또는/및 상기 랜덤 공중합체(올레핀계 열가소성 일래스토머로 변성되지 않은 부위)의 함유율은 80질량% 이상 99질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 실린트층(3)의 최내층(제1 실린트층)(7)을 구성하는 상기 일래스토머 변성 올레핀계 수지의 용점은 160℃~180℃의 범위인 것이 바람직하다. 외장재를 히트 실 할 때에 실린트층(3)의 유출을 충분히 억제할 수 있고, 고온 환경하에서의 내열성에도 우수하다. 그 중에서도, 실린트층(3)의 최내층(제1 실린트층)(7)을 구성하는 일래스토머 변성 올레핀계 수지의 용점은, 163℃ 이상인 것이 바람직하고, 163℃~169℃의 범위가 특히 바람직하다. 상기 용점은, JIS K7121-1987에 준거하여 시차 주사 열량 측정(DSC)법으로 측정한 용점이다.
- [0054] 상기 최내층(제1 실린트층)(7) 내에 존재하는 올레핀계 열가소성 일래스토머 성분(이 성분 단독)은, 복수의 결정화 온도를 갖는 것이 바람직하다. 이와 같이 복수의 결정화 온도를 갖는 것인 경우에는 접촉시에 있어서 수지(최내층의 올레핀계 수지)가 용출하기 어려운 것으로 된다는 효과를 얻을 수 있다. 또한, 복수의 결정화 온도를 갖는 것인 경우에 있어서, 그 복수의 결정화 온도 중 가장 낮은 결정화 온도가 40℃~80℃의 범위인 것이 바람

직하고, 또한 40℃~75℃의 범위인 것이 보다 바람직하다. 가장 낮은 결정화 온도가 40℃~80℃임으로써 상온에서의 접착 시간(히트 실 때의 접착 시간)을 단축할 수 있다는 효과를 얻을 수 있다. 상기 결정화 온도는, JIS K7121-1987에 준거하여 시차 주사 열량 측정(DSC)법에 측정된 결정화 온도(결정화 피크)이다.

[0055] 상기 최내층(제1 실린트층)(7) 내에 존재하는 올레핀계 열가소성 일래스토머 성분(이 성분 단독)의 MFR은, 0.1g/10분~1.4g/10분인 것이 바람직하고, 이 경우에는 히트 실 시에 수지(최내층의 올레핀계 수지)가 용출하기 어려운 것으로 되기 때문에, 보다 큰 접착 강도를 확보할 수 있다. 그 중에서도, 상기 최내층(제1 실린트층)(7) 내에 존재하는 올레핀계 열가소성 일래스토머 성분(이 성분 단독)의 MFR은, 0.1g/10분~1.0g/10분 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1g/10분~0.6g/10분 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기 MFR(멜트 플로우 레이트)은, JIS K7210-1-2014에 준거하여 230℃, 2.16kg의 조건으로 측정한 MFR이다.

[0056] 상기 실린트층(3)을 구성하는 실린트 필름은, 80℃에서의 인장항복강도가 3.5MPa~15.0MPa인 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기 실린트층(3)이, 제1 실린트층(7)만으로 구성되어 있는 경우에는 그 제1 실린트 필름의 80℃에서의 인장항복강도가 3.5MPa~15.0MPa인 것이 바람직하고, 상기 실린트층(3)이, 제1 실린트층(7)과 제2 실린트층(8)의 적층체로 구성되어 있는 경우에는 그 적층 실린트 필름의 80℃에서의 인장항복강도가 3.5MPa~15.0MPa인 것이 바람직하다. 상기 실린트층(3)이, 3층 이상의 다층인 경우에도 이에 준하는 것으로 한다. 이와 같이 실린트층(3)을 구성하는 실린트 필름의 80℃에서의 인장항복강도가 3.5MPa~15.0MPa임에 의해, 축전 디바이스가 고온 환경하(예를 들면 여름철의 차내)에 장기간 놓여져서 사용되어도 내압 상승에 의한 외장재의 파열을 방지할 수 있다. 그 중에서도, 상기 실린트층(3)을 구성하는 실린트 필름은, 80℃에서의 인장항복강도가 4MPa~12MPa인 것이 특히 바람직하다.

[0057] 상기 최내층(제1 실린트층)(7)의 두께는, 30 $\mu$ m 이상인 것이 바람직하고, 이 경우에는 제1 실린트층(7)의 강인성을 향상할 수 있는 이점이 있다. 그 중에서도, 상기 최내층(제1 실린트층)(7)의 두께는, 30 $\mu$ m~100 $\mu$ m인 것이 보다 바람직하다.

[0058] 상기 제2 실린트층(8)을 마련하는 경우에는, 그 제2 실린트층(8)의 두께는, 3 $\mu$ m~60 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 5 $\mu$ m~20 $\mu$ m인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 제2 실린트층(8)을 마련하는 경우에는, 그 제2 실린트층(8)을 형성하는 수지로서는, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체, 호모 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 외에, 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 호모 폴리프로필렌, 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성 랜덤 공중합체(공중합 성분으로서 「프로필렌」 및 「프로필렌을 제외한 다른 공중합 성분」을 함유하는 랜덤 공중합체의 올레핀계 열가소성 일래스토머 변성체) 등을 들 수 있다.

[0059] 또한, 상기 실린트층(3)의 두께는, 30 $\mu$ m~200 $\mu$ m로 설정되는 것이 바람직하다.

[0060] 본 발명에서는, 상기 실린트층(3)은, 복수층으로 이루어지고, 상기 일래스토머 변성 올레핀계 수지를 함유하는 최내층(제1 실린트층)(7)과, 상기 금속박층(4)에 가장 가까운 측에 배치된 제2 실린트층(8)을 구비하고(도 2 참조), 상기 제2 실린트층은, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체를 50질량% 이상 함유하고, 일래스토머 성분을 함유하지 않는 구성인 것이 바람직하다. 이와 같은 구성을 채용한 경우, 금속박층(4)에 가장 가까운 측에 있는 제2 실린트층(8)은, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체를 50질량% 이상 함유하고, 일래스토머 성분을 함유하지 않는 구성이기 때문에, 금속박층측과의 접착성이 향상하여, 변형이 생겼다고 하여도 층 사이 박리가 생기기 어려운 것으로 된다. 또한, 금속박층(4)에 가장 가까운 측에 있는 제2 실린트층(8)이 일래스토머 성분을 함유하지 않기 때문에, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체와 일래스토머 성분과의 계면에 발생할 가능성이 있는 크레이즈(균열·간극이 없는 계면의 피리)에 의한 금속박층의 부근으로의 전해액의 침입이 없고, 충분한 절연성을 확보할 수 있다. 그 중에서도, 상기 제2 실린트층은, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체를 70질량% 이상 함유하고, 일래스토머 성분을 함유하지 않는 구성인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 일래스토머 성분을 함유하지 않는 구성이란, 일래스토머 성분이 혼합(블렌드)되지 않은 것을 의미함과 함께, 일래스토머 변성 수지도 혼합되어 있지 않은 것을 의미하는 것이다.

[0061] 상기 실린트층(내측층)(3)을 구성하는 실린트 필름은, 다층 압출 성형, 인플레이션 성형, T다이캐스트 필름 성형 등의 성형법에 의해 제조되는 것이 바람직하다.

[0062] 상기 실린트층(내측층)(3)을 구성하는 실린트 필름을 금속박층(4)에 적층하는 수법으로서, 특히 한정되는 것은 아니지만, 드라이 라미네이트법, 샌드위치 라미네이트법(산 변성 폴리프로필렌 등의 접착 필름을 압출하고, 이것을 금속박과 상기 실린트 필름의 사이에 샌드 라미네이트한 후, 열(烈) 롤로 히트 라미네이트하는 방법) 등을 들 수 있다.

- [0063] 본 발명에서, 상기 기재층(외측층)(2)은, 내열성 수지층으로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 상기 내열성 수지층(2)을 구성하는 내열성 수지로서는, 외장재를 히트 실 할 때의 히트 실 온도에서 용융하지 않는 내열성 수지를 사용한다. 상기 내열성 수지로서는, 실런트층(3)의 용점보다 10℃ 이상 높은 용점을 갖는 내열성 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 실런트층(3)의 용점보다 20℃ 이상 높은 용점을 갖는 내열성 수지를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0064] 상기 내열성 수지층(외측층)(2)으로서, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 나일론 필름 등의 폴리아미드 필름, 폴리에스테르 필름 등을 들 수 있고, 이들의 연신 필름이 바람직하게 사용된다. 그 중에서도, 상기 내열성 수지층(2)으로서, 2축연신 나일론 필름 등의 2축연신 폴리아미드 필름, 2축연신 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 필름, 2축연신 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 또는 2축연신 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 필름을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 상기 나일론 필름으로서, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 6나일론 필름, 6,6나일론 필름, MXD나일론 필름 등을 들 수 있다. 또한, 상기 내열성 수지층(2)은, 단층으로 형성되어 있어도 좋고, 또는, 예를 들면 폴리에스테르 필름/폴리아미드 필름으로 이루어지는 복층(PET 필름/나일론 필름으로 이루어지는 복층 등)으로 형성되어 있어도 좋다. 또한, 상기 복층인 경우, 폴리에스테르 필름층을 가장 바깥쪽에 배치하는 것이 좋다.
- [0065] 상기 외측층(기재층)(2)의 두께는, 2 $\mu$ m~50 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 폴리에스테르 필름을 사용한 경우에는 두께는 5 $\mu$ m~40 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 나일론 필름을 사용한 경우에는 두께는 15 $\mu$ m~50 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 상기 매우 적합 하한치 이상으로 설정함으로써 외장재로서 충분한 강도를 확보할 수 있음과 함께, 상기 매우 적합 상한치 이하로 설정함으로써 장출 성형, 드로잉 등의 성형시의 응력을 작게 할 수 있고 성형성을 향상시킬 수 있다.
- [0066] 본 발명에 관한 축전 디바이스용 외장재에 있어서, 상기 금속박층(4)은, 외장재(1)에 산소나 수분의 침입을 저지하는 가스 배리어성을 부여하는 역할을 담당하는 것이다. 상기 금속박층(4)으로서, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 알루미늄박, SUS박(스테인리스박), 구리박 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 알루미늄박, SUS박(스테인리스박)을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 금속박층(4)의 두께는, 10 $\mu$ m~120 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 10 $\mu$ m 이상임으로써 금속박을 제조하는 때의 압연시의 핀 홀 발생을 방지할 수 있음과 함께, 120 $\mu$ m 이하임으로써 장출 성형, 드로잉 등의 성형시의 응력을 작게 할 수 있고 성형성을 향상시킬 수 있다.
- [0067] 상기 금속박층(4)은, 적어도 내측의 면(제2 접착제층(6)측의 면)에, 화성 처리가 시행되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 화성 처리가 시행됨에 의해 내용물(전지의 전해액 등)에 의한 금속박 표면의 부식을 충분히 방지할 수 있다. 예를 들면 다음과 같은 처리를 함에 의해 금속박에 화성 처리를 시행한다. 즉, 예를 들면, 탈지 처리를 행한 금속박의 표면에,
- [0068] 1) 인산과, 크롬산과, 불화물의 금속염 및 불화물의 비금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 혼합물의 수용액
- [0069] 2) 인산과, 아크릴계 수지, 키토산 유도체 수지 및 페놀계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 수지와, 크롬산 및 크롬(Ⅲ)염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 혼합물의 수용액
- [0070] 3) 인산과, 아크릴계 수지, 키토산 유도체 수지 및 페놀계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 수지와, 크롬산 및 크롬(Ⅲ)염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 불화물의 금속염 및 불화물의 비금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하는 혼합물의 수용액
- [0071] 상기 1)~3) 중의 어느 하나의 수용액을 도포(塗工)한 후, 건조함에 의해, 화성 처리를 시행한다.
- [0072] 상기 화성 피막은, 크롬 부착량(편면당)으로서 0.1mg/m<sup>2</sup>~50mg/m<sup>2</sup>가 바람직하고, 특히 2mg/m<sup>2</sup>~20mg/m<sup>2</sup>가 바람직하다.
- [0073] 상기 제1 접착제층(외측 접착제층)(5)으로서, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 폴리우레탄폴리올레핀 접착제층, 폴리우레탄 접착제층, 폴리에스테르폴리우레탄 접착제층, 폴리에테르폴리우레탄 접착제층 등을 들 수 있다. 상기 제1 접착제층(5)의 두께는, 1 $\mu$ m~6 $\mu$ m로 설정되는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 외장재(1)의 박막화, 경량화의 관점에서, 상기 제1 접착제층(5)의 두께는, 1 $\mu$ m~3 $\mu$ m로 설정되는 것이 특히 바람직하다.
- [0074] 상기 제2 접착제층(내측 접착제층)(6)으로서, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 상기 제1 접착제층(5)으로서 예시한 것도 사용할 수 있지만, 전해액에 의한 팽창이 적은 폴리올레핀계 접착제를 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 상기 제2 접착제층(내측 접착제층)(6)으로서, 카르복실기를 갖는 올레핀계 수지와, 다관능 이소시아네이트 화합물을 포함하는 접착제로 형성되어 있는 것이 특히 바람직하다. 상기 접착제의 드라

이 라미네이트에 의해 제2 접착제층을 형성할 수 있다. 또는, 상기 제2 접착제층(내측 접착제층)(6)으로서는, 카르복실기를 갖는 올레핀계 수지로 형성되어 있는 것이 특히 바람직하다. 이 경우에는 카르복실기를 갖는 올레핀계 수지의 용융 압출에 의한 압출 라미네이트에 의해 제2 접착제층을 형성할 수 있다. 상기 카르복실기를 갖는 올레핀계 수지로서는, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 말레인산 변성 폴리프로필렌, 말레인산 변성 폴리에틸렌, 아크릴산 변성 폴리프로필렌, 아크릴산 변성 폴리에틸렌, 메타크릴산 변성 폴리프로필렌, 메타크릴산 변성 폴리에틸렌, 푸마르산 변성 폴리프로필렌, 푸마르산 변성 폴리에틸렌 등의 카르본산 변성 올레핀계 수지 등을 들 수 있다. 상기 제2 접착제층(6)의 두께는, 1 $\mu$ m~4 $\mu$ m로 설정되는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 외장재의 박막화, 경량화의 관점에서, 상기 제2 접착제층(6)의 두께는, 1 $\mu$ m~3 $\mu$ m로 설정되는 것이 특히 바람직하다.

[0075] 본 발명의 외장재(1)를 성형(디프드로잉 성형, 장출 성형 등)함에 의해, 외장 케이스(전지 케이스 등)(10)를 얻을 수 있다(도 4). 또한, 본 발명의 외장재(1)는, 성형에 제공되지 않고 그대로 사용할 수도 있다(도 4).

[0076] 본 발명의 외장재(1)를 사용하여 구성된 축전 디바이스(30)의 한 실시 형태를 도 3에 도시한다. 이 축전 디바이스(30)는, 리튬 이온 2차 전지이다. 본 실시 형태에서는, 도 3, 4에 도시하는 바와 같이, 외장재(1)를 성형하여 얻어진 외장 케이스(10)와, 평면형상의 외장재(1)에 의해 외장 부재(15)가 구성되어 있다. 그리하여, 본 발명의 외장재(1)를 성형하여 얻어진 외장 케이스(10)의 수용 오목부 내에, 개략 직방체 형상의 축전 디바이스 본체부(전기화학 소자 등)(31)가 수용되고, 그 축전 디바이스 본체부(31)의 위에, 본 발명의 외장재(1)가 성형되는 일 없이 그 실린트층(3)측을 내방(內方)(하측)으로 하여 배치되고, 그 평면형상 외장재(1)의 실린트층(3)의 주연부와, 상기 외장 케이스(10)의 플랜지부(밀봉용 주연부)(29)의 실린트층(3)이 히트 실에 의해 실 접합되어 밀봉됨에 의해, 본 발명의 축전 디바이스(30)가 구성되어 있다(도 3, 4 참조). 또한, 상기 외장 케이스(10)의 수용 오목부의 내측의 표면은, 실린트층(3)으로 되어 있고, 수용 오목부의 외면이 기재층(외측층)(2)으로 되어 있다(도 4 참조).

[0077] 도 3에서, 39는, 상기 외장재(1)의 주연부와, 상기 외장 케이스(10)의 플랜지 부(밀봉용 주연부)(29)가 접합(융착)된 히트 실 부(部)이다. 또한, 상기 축전 디바이스(30)에서, 축전 디바이스 본체부(31)에 접속된 탭 리드의 선단부가, 외장 부재(15)의 외부로 도출되어 있지만, 도시는 생략하고 있다.

[0078] 상기 축전 디바이스 본체부(31)로서는, 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 전지 본체부, 커패시터 본체부, 콘덴서 본체부 등을 들 수 있다.

[0079] 상기 히트 실 부(39)의 폭은, 0.5mm 이상으로 설정하는 것이 바람직하다. 0.5mm 이상으로 함으로써 밀봉을 확실하게 행할 수 있다. 그 중에서도, 상기 히트 실 부(39)의 폭은, 3mm~15mm로 설정하는 것이 바람직하다.

[0080] 또한, 상기 실시 형태에서는, 외장 부재(15)가, 외장재(1)를 성형하여 얻어진 외장 케이스(10)와, 평면형상의 외장재(1)로 이루어지는 구성이었지만 (도 3, 4 참조), 특히 이와 같은 조합으로 한정되는 것이 아니고, 예를 들면, 외장 부재(15)가, 한 쌍의 평면형상의 외장재(1)으로 이루어지는 구성이라도 좋고, 또는, 한 쌍의 외장 케이스(10)로 이루어지는 구성이라도 좋다.

[0081] 실시례

[0082] 다음에, 본 발명의 구체적 실시례에 관해 설명하지만, 본 발명은 이들 실시례의 것으로 특히 한정되는 것은 아니다.

[0083] <사용 재료>

[0084] (일래스토머 변성 올레핀계 수지(A))

[0085] 일래스토머 변성 올레핀계 수지(A)는, EPR 변성 호모 폴리프로필렌 및 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체의 EPR 변성체로 이루어진다. 상기 EPR은, 에틸렌-프로필렌 러버를 의미한다. 일래스토머 변성 올레핀계 수지(A)에서의 일래스토머 성분의 함유율은 15질량%이다. 일래스토머 변성 올레핀계 수지(A)의 융점은 166℃이다.

[0086] (일래스토머 변성 올레핀계 수지(B))

[0087] 일래스토머 변성 올레핀계 수지(B)는, 프로필렌-부텐 일래스토머 변성 호모 폴리프로필렌 및 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체의 프로필렌-부텐 일래스토머 변성체로 이루어진다. 일래스토머 변성 올레핀계 수지(B)에서의 일래스토머 성분의 함유율은 18질량%이다. 일래스토머 변성 올레핀계 수지(B)의 융점은 164℃이다.

[0088] (일래스토머 변성 올레핀계 수지(C))

- [0089] 일래스토머 변성 올레핀계 수지(C)는, 프로필렌-부텐-에틸렌 일래스토머 변성 호모 폴리프로필렌 및 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체의 프로필렌-부텐-에틸렌 일래스토머 변성체로 이루어진다. 일래스토머 변성 올레핀계 수지(C)에서의 일래스토머 성분의 함유율은 16질량%이다. 일래스토머 변성 올레핀계 수지(C)의 용점은 164℃이다.
- [0090] <실시례 1>
- [0091] 두께 35 $\mu$ m의 알루미늄박(4)의 양면에, 인산, 폴리아크릴산(아크릴계 수지), 크롬(Ⅲ)염 화합물, 물(水), 알코올로 이루어지는 화성 처리액을 도포한 후, 180℃로 건조를 행하여, 화성 피막을 형성하였다. 이 화성 피막의 크롬 부착량은 편면당 10mg/m<sup>2</sup>이었다.
- [0092] 다음에, 상기 화성 처리 완료 알루미늄박(4)의 일방의 면에, 2액 경화형의 우레탄계 접착제(외측 접착제)(5)를 통하여 두께 15 $\mu$ m의 2축연신 6나일론 필름(2)을 드라이 라미네이트하였다(맞붙였다).
- [0093] 다음에, 일래스토머 변성 올레핀계 수지(A)로 이루어지는 두께 80 $\mu$ m의 실런트 필름(제1 실런트층)(7)을 압출한 후, 그 실런트 필름(7)(3)의 일방의 면에 2액 경화형의 우레탄계 접착제(내측 접착제층)(6)을 통하여, 상기 드라이 라미네이트 후의 알루미늄박(4)의 타방의 면을 맞접쳐서, 고무 닙 물과, 100℃로 가열된 라미네이트 물과의 사이에 끼워 넣어 압착함에 의해 드라이 라미네이트하고, 그러한 후, 50℃로 5일간 에이징함(가열함)에 의해, 도 1에 도시하는 구성의 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.
- [0094] <실시례 2>
- [0095] 내측 접착제(6)로서, 2액 경화형의 우레탄계 접착제에 대신하여, 2액 경화형의 아크릴계 접착제(6)를 사용한 이외는, 실시례 1과 마찬가지로 하여, 도 1에 도시하는 구성의 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.
- [0096] <실시례 3>
- [0097] 두께 35 $\mu$ m의 알루미늄박(4)의 양면에, 인산, 폴리아크릴산(아크릴계 수지), 크롬(Ⅲ)염 화합물, 물, 알코올로 이루어지는 화성 처리액을 도포한 후, 180℃로 건조를 행하여, 화성 피막을 형성하였다. 이 화성 피막의 크롬 부착량은 편면당 10mg/m<sup>2</sup>이었다.
- [0098] 다음에, 상기 화성 처리 완료 알루미늄박(4)의 일방의 면에, 2액 경화형의 우레탄계 접착제(5)를 통하여 두께 15 $\mu$ m의 2축연신 6나일론 필름(2)을 드라이 라미네이트하였다(맞붙였다).
- [0099] 다음에, 상기 드라이 라미네이트 후의 알루미늄박(4)의 타방의 면에, 두께 4 $\mu$ m의 무수 말레인산 변성 폴리프로필렌 필름(내측 접착제층)(6), 두께 8 $\mu$ m의 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 필름(제2 실런트층)(8) 및 두께 72 $\mu$ m의 일래스토머 변성 올레핀계 수지(A) 필름(제1 실런트층)(7)을 공압출(共押出)한 것을 이 순서로 맞붙여서, 고무 닙 물과, 100℃로 가열된 라미네이트 물과의 사이에 끼워 넣어 압착함에 의해 드라이 라미네이트하고, 그러한 후, 50℃로 5일간 에이징함(가열함)에 의해, 도 2에 도시하는 구성의 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.
- [0100] <실시례 4>
- [0101] 두께 35 $\mu$ m의 알루미늄박(4)의 양면에, 인산, 폴리아크릴산(아크릴계 수지), 크롬(Ⅲ)염 화합물, 물, 알코올로 이루어지는 화성 처리액을 도포한 후, 180℃로 건조를 행하여, 화성 피막을 형성하였다. 이 화성 피막의 크롬 부착량은 편면당 10mg/m<sup>2</sup>이었다.
- [0102] 다음에, 상기 화성 처리 완료 알루미늄박(4)의 일방의 면에, 2액 경화형의 우레탄계 접착제(5)를 통하여 두께 15 $\mu$ m의 2축연신 6나일론 필름(2)을 드라이 라미네이트하였다(맞붙였다).
- [0103] 다음에, 상기 드라이 라미네이트 후의 알루미늄박(4)의 타방의 면에, 두께 4 $\mu$ m의 무수 말레인산 변성 폴리프로필렌 필름(내측 접착제층)(6) 및 두께 80 $\mu$ m의 일래스토머 변성 올레핀계 수지(A) 필름(3)을 공압출한 것을 이 순서로 맞붙여서, 고무 닙 물과, 100℃로 가열된 라미네이트 물과의 사이에 끼워 넣어 압착함에 의해 드라이 라미네이트하고, 그러한 후, 50℃로 5일간 에이징함(가열함)에 의해, 도 1에 도시하는 구성의 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.
- [0104] <실시례 5>
- [0105] 일래스토머 변성 올레핀계 수지(A)에 대신하여, 일래스토머 변성 올레핀계 수지(B)를 사용한 이외는, 실시례 1과 마찬가지로 하여, 도 1에 도시하는 구성의 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.
- [0106] <실시례 6>

- [0107] 일래스토머 변성 올레핀계 수지(A)에 대신하여, 일래스토머 변성 올레핀계 수지(C)를 사용한 이외는, 실시례 1과 마찬가지로 하여, 도 1에 도시하는 구성의 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.
- [0108] <실시례 7>
- [0109] 두께 35 $\mu$ m의 알루미늄박(4)의 양면에, 인산, 폴리아크릴산(아크릴계 수지), 크롬(Ⅲ)염 화합물, 물, 알코올로 이루어지는 화성 처리액을 도포한 후, 180℃로 건조를 행하여, 화성 피막을 형성하였다. 이 화성 피막의 크롬 부착량은 편면당 10mg/m<sup>2</sup>이었다.
- [0110] 다음에, 상기 화성 처리 완료 알루미늄박(4)의 일방의 면에, 2액 경화형의 우레탄계 접착제(5)를 통하여 두께 15 $\mu$ m의 2축연신 6나일론 필름(2)을 드라이 라미네이트하였다(맞붙였다).
- [0111] 다음에, 상기 드라이 라미네이트 후의 알루미늄박(4)의 타방의 면에 2액 경화형의 우레탄계 접착제(내측 접착제층)(6)을 도포한 후, 그 도포면에, 두께 8 $\mu$ m의 호모 폴리프로필렌 필름(제2 실린트층)(8) 및 두께 72 $\mu$ m의 일래스토머 변성 올레핀계 수지(A) 필름(제1 실린트층)(7)을 공압출한 것을 이 순서로 맞붙여서, 고무 낚 불과, 100℃로 가열된 라미네이트 불과의 사이에 끼워 넣어 압착함에 의해 드라이 라미네이트하고, 그러한 후, 50℃로 5일간 에이징함(가열함)에 의해, 도 2에 도시하는 구성의 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.
- [0112] <실시례 8>
- [0113] 제2 실린트층(8)으로서, 두께 8 $\mu$ m의 호모 폴리프로필렌 필름에 대신하여, 두께 8 $\mu$ m의 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 필름(8)을 사용한 이외는, 실시례 7과 마찬가지로 하여, 도 2에 도시하는 구성의 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.
- [0114] <실시례 9>
- [0115] 내측 접착제(6)로서, 2액 경화형의 우레탄계 접착제에 대신하여, 2액 경화형의 아크릴계 접착제(6)를 사용한 이외는, 실시례 8과 마찬가지로 하여, 도 2에 도시하는 구성의 축전 디바이스용 외장재(1)를 얻었다.
- [0116] <비교례 1>
- [0117] 일래스토머 변성 올레핀계 수지(A)에 대신하여, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체를 사용한 이외는, 실시례 1과 마찬가지로 하여, 도 1에 도시하는 구성의 축전 디바이스용 외장재를 얻었다.
- [0118] <비교례 2>
- [0119] 두께 35 $\mu$ m의 알루미늄박(4)의 양면에, 인산, 폴리아크릴산(아크릴계 수지), 크롬(Ⅲ)염 화합물, 물, 알코올로 이루어지는 화성 처리액을 도포한 후, 180℃로 건조를 행하여, 화성 피막을 형성하였다. 이 화성 피막의 크롬 부착량은 편면당 10mg/m<sup>2</sup>이었다.
- [0120] 다음에, 상기 화성 처리 완료 알루미늄박(4)의 일방의 면에, 2액 경화형의 우레탄계 접착제(5)를 통하여 두께 15 $\mu$ m의 2축연신 6나일론 필름(2)을 드라이 라미네이트하였다(맞붙였다).
- [0121] 다음에, 상기 드라이 라미네이트 후의 알루미늄박(4)의 타방의 면에 2액 경화형의 아크릴계 접착제(6)를 도포한 후, 그 도포면에, 두께 68 $\mu$ m의 일래스토머 변성 올레핀계 수지(A) 필름(제2 실린트층)(8) 및 두께 12 $\mu$ m의 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체 필름(제1 실린트층)(7)을 공압출한 것을 이 순서로 맞붙여서, 고무 낚 불과, 100℃로 가열된 라미네이트 불과의 사이에 끼워 넣어 압착함에 의해 드라이 라미네이트하고, 그러한 후, 50℃로 5일간 에이징함(가열함)에 의해, 도 2에 도시하는 구성의 축전 디바이스용 외장재를 얻었다.
- [0122] 또한, 실시례 1~9 및 비교례 1~2의 외장재를 작성하는데도 사용한 실린트 필름(두께 80 $\mu$ m)(3)의 인장항복강도(표 1 참조)는, 다음과 같이 하여 측정한 인장항복강도(인장항복강도)이다.
- [0123] <실린트 필름의 인장항복강도의 측정법>
- [0124] 별도 측정용으로 마찬가지로 하여 작성한 무연신 실린트 필름(3)(두께 80 $\mu$ m)에 관해, JIS K7127-1999(플라스틱 필름의 인장시험 방법)에 준거하여, 타입 2의 시험편(길이 150mm 이상)을 작성하고, 80℃의 조건하에서, 시료폭 15mm, 그리퍼(gripper) 사이 거리 100mm, 표선 사이 거리 50mm, 인장 속도 100mm/분의 조건으로 인장시험을 행하여, 인장항복강도(인장항복강도)를 구하였다. S-S 곡선에서의 항복점의 하중을 인장항복강도라고 한다. 또한, 80℃로 설정된 항온조 내의 인장시험 장치에 시험편을 세트한 후, 이 80℃의 환경하에 1분간 정치하고 나서 80℃의 환경하에서 인장시험을 실시하도록 하였다. 이들 80℃에서의 인장항복강도의 측정 결과를 표 1에

표시한다.

[0125]

또한, 시험편의 두께를 80 $\mu$ m로 설정하여 측정하고 있지만, 예를 들면, 사용한 두께 64 $\mu$ m의 실런트 필름(3)이, 두께 6 $\mu$ m의 제2 실런트층과 두께 58 $\mu$ m의 제1 실런트층의 2층 적층 구성인 경우에는, 상기 2층의 두께 비율이 변하지 않도록 두께 80 $\mu$ m의 시험편을 작성하여 측정하는 것으로 한다. 즉, 두께 7.5 $\mu$ m의 제2 실런트층과 두께 72.5 $\mu$ m의 제1 실런트층의 2층 적층 구성의 시험편을 작성하여 측정하는 것으로 한다. 3층 이상의 적층 구성인 경우에도 마찬가지로 하여 두께 80 $\mu$ m의 시험편을 작성하여 측정하는 것으로 한다.

표 1

|       | 내측접착제층       | 실런트층(실런트필름)         |                                          | 실런트필름의<br>30℃에서의<br>인장항복강도<br>(N/15mm 폭) | 초기실강도<br>(N / 15 mm 폭) |      | 고온환경하<br>90 일후의<br>실강도<br>(N/15mm 폭) |
|-------|--------------|---------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------|------|--------------------------------------|
|       |              | 제2실런트층<br>(가장금속박층측) | 제1실런트층<br>(최내측)                          |                                          | 100℃                   | 120℃ |                                      |
| 실시례 1 | 우레탄계접착제      | -                   | 일래스토머변성올레핀수지 A<br>{ 에틸렌-프로필렌리버변성 }       | 7                                        | 33                     | 30   | 80                                   |
| 실시례 2 | 아크릴계접착제      | -                   | 일래스토머변성올레핀수지 A<br>{ 에틸렌-프로필렌리버변성 }       | 7                                        | 32                     | 30   | 78                                   |
| 실시례 3 | 산변성폴리프로필렌접착제 | 프로필렌-에틸렌<br>렌덤공중합체  | 일래스토머변성올레핀수지 A<br>{ 에틸렌-프로필렌리버변성 }       | 5                                        | 33                     | 28   | 82                                   |
| 실시례 4 | 산변성폴리프로필렌접착제 | -                   | 일래스토머변성올레핀수지 A<br>{ 에틸렌-프로필렌리버변성 }       | 6                                        | 40                     | 34   | 75                                   |
| 실시례 5 | 우레탄계접착제      | -                   | 일래스토머변성올레핀수지 B<br>{ 프로필렌-부텐일래스토머변성 }     | 6                                        | 37                     | 32   | 73                                   |
| 실시례 6 | 우레탄계접착제      | -                   | 일래스토머변성올레핀수지 C<br>{ 프로필렌-부텐-에틸렌일래스토머변성 } | 6                                        | 35                     | 29   | 76                                   |
| 실시례 7 | 우레탄계접착제      | 호모폴리프로필렌            | 일래스토머변성올레핀수지 A<br>{ 에틸렌-프로필렌리버변성 }       | 7                                        | 37                     | 32   | 82                                   |
| 실시례 8 | 우레탄계접착제      | 프로필렌-에틸렌<br>렌덤공중합체  | 일래스토머변성올레핀수지 A<br>{ 에틸렌-프로필렌리버변성 }       | 7                                        | 39                     | 33   | 81                                   |
| 실시례 9 | 아크릴계접착제      | 프로필렌-에틸렌<br>렌덤공중합체  | 일래스토머변성올레핀수지 A<br>{ 에틸렌-프로필렌리버변성 }       | 7                                        | 38                     | 33   | 78                                   |
| 비교례 1 | 우레탄계접착제      | -                   | 프로필렌-에틸렌<br>렌덤공중합체                       | 3.0                                      | 24                     | 10   | 0 (개봉)                               |
| 비교례 2 | 아크릴계접착제      | 일래스토머변성<br>올레핀계수지 A | 프로필렌-에틸렌<br>렌덤공중합체                       | 3.0                                      | 23                     | 11   | 10                                   |

[0126]

상기한 바와 같이 하여 얻어진 각 축전 디바이스용 외장재에 관해, 하기 측정법에 의거하여 평가를 행하였다.

[0128]

<고온에서의 초기 실 강도의 측정법>

[0129]

얻어진 외장재로부터 폭 15mm×길이 150mm의 시험체를 2장 절출(切出)한 후, 이들 2장의 시험체를 서로의 내측 실런트층끼리 접촉하도록 맞붙여진 상태에서, 테스터산업주식회사제의 히트 실 장치(TP-701-A)를 이용하여, 히트 실 온도 : 200℃, 실 압(壓) : 0.2MPa(게이지 표시압), 실 시간 : 2초의 조건으로 편편 가열에 의해 히트 실을 행하였다.

- [0130] 다음에, 상기와 같이 하여 내측 실린트층끼리가 히트 실 접합된 한 쌍의 외장재에 관해, JIS Z0238-1998에 준거하여, 항온조 내에 배치된 시마즈엑세스사제 스트로크래프(인장시험 장치)(AGS-5kNX)를 사용하여 그 외장재(시험체)를 실 부분의 내측 실린트층끼리로 인장 속도 100mm/분으로 90도 박리시킨 때의 박리 강도를 측정하고, 이것을 실 강도(N/15mm폭)라고 하였다. 또한, 100℃에서의 실 강도 및 120℃에서의 실 강도를 측정하였다.
- [0131] 100℃에서의 실 강도의 측정에서는, 100℃로 설정된 항온조 내의 인장시험 장치에 시험체를 세트한 후, 이 100℃의 환경하에 1분간 정치하고 나서 100℃의 환경하에서 측정을 실시하도록 하였다. 120℃에서의 실 강도의 측정도, 120℃로 설정된 항온조 내의 인장시험 장치에 시험체를 세트한 후, 이 120℃의 환경하에 1분간 정치하고 나서 120℃의 환경하에서 측정을 실시하도록 하였다.
- [0132] 100℃에서의 실 강도 및 120℃에서의 실 강도의 양쪽이, 27N/15mm폭 이상인 것을 합격이라고 한다.
- [0133] <고온 환경하에서 90 일 경과 후의 실 강도 측정법>
- [0134] 세로 200mm×가로 150mm의 크기로 커트한 2장의 외장재를 서로의 실린트층이 내측이 되어 대향하도록 맞겹쳐서 배치하고, 그 3변의 연부를 180℃, 0.2MPa로 2초간 히트 실 하였다. 실 되지 않은 나머지 1변의 개구부로부터 전해액을 10ml 주입한 후, 이 나머지 1변도 상기 마찬가지로 실 조건으로 속의 공기를 빼면서 히트 실 하여 모의 전지(시험체)를 작성하였다. 또한, 전해액으로서, 에틸렌카보네이트(EC), 디메틸카보네이트(DMC)가 등량 체적비로 배합된 혼합 용매에 hexa플루오로인산리튬(LiPF<sub>6</sub>)이 농도 1몰/ℓ로 용해된 전해액을 사용하였다.
- [0135] 얻어진 모의 전지를 ESPEC사제의 항온습습기 내에 넣어 80℃×90%Rh의 조건으로 90일간 정치시켰다(90일간 고온 고습 환경하에 노출하였다).
- [0136] 상기 90일간 경과 후에 모의 전지를 취출하고, 1변을 개구하여 전해액을 제거하고, 내부를 물로 수회 세정한 후, 2장의 외장재의 실 부분을 포함하도록 2장의 외장재를 맞겹쳐진 상태로 폭 15mm×길이 150mm의 크기로 커트하여 얻은 이 한 쌍의 외장재에 관해, JIS Z0238-1998에 준거하여, 시마즈엑세스사제 스트로크래프(인장시험 장치)(AGS-5kNX)를 사용하여 한 쌍의 외장재를 실 부분의 실린트층끼리에서 인장 속도 100mm/분에 90도 박리시킨 때의 박리 강도를 측정하고, 이것을 실 강도(N/15mm폭)라고 하였다. 또한, 25℃에서의 실 강도를 측정하였다. 실 강도가, 27N/15mm폭 이상인 것을 합격이라고 한다.
- [0137] 표 1로부터 분명한 바와 같이, 본 발명에 관한 실시예 1~9의 축전 디바이스용 외장재는, 고온 환경하에서도 초기 실 강도를 충분히 확보할 수 있음과 함께, 고온 환경하에 장기간 놓여져도 충분한 실 강도를 유지할 수 있다.
- [0138] 이에 대해, 비교례 1, 2에서는, 고온 환경하에서 초기 실 강도가 불충분하였고, 고온 환경하에 장기간 놓여진 후의 실 강도는 대폭적으로 저하되어 있다.
- [0140] [산업상의 이용 가능성]
- [0141] 본 발명에 관한 실린트 필름을 사용하여 제작된 축전 디바이스용 외장재 및 본 발명에 관한 축전 디바이스용 외장재는, 구체례로서, 예를 들면,
- [0142] · 리튬 2차 전지(리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지 등) 등의 축전 디바이스
- [0143] · 리튬 이온 커패시터
- [0144] · 전기2중층 콘덴서
- [0145] 등의 각종 축전 디바이스의 외장재로서 사용된다. 또한, 본 발명에 관한 축전 디바이스는, 상기 예시한 축전 디바이스 외에, 전고체 전지도 포함한다.
- [0146] 본 출원은, 2016년 8월 17일자로 출원된 일본 특허출원 특원2016-159935호의 우선권 주장을 수반하는 것이고, 그 개시 내용은, 그대로 본원의 일부를 구성하는 것이다.
- [0147] 여기서 사용되는 용어 및 설명은, 본 발명에 관한 실시 형태를 설명하기 위해 사용된 것이고, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다. 본 발명은, 청구의 범위 내라면, 그 정신을 일탈하는 것이 아닌 한 어떠한 설계적 변경도 허용하는 것이다.

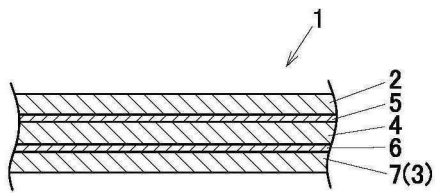
## 부호의 설명

[0149]

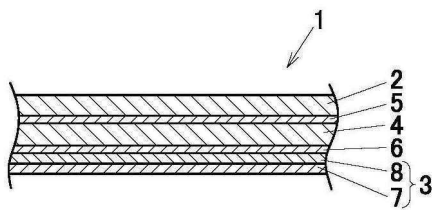
- 1 : 축전 디바이스용 외장재
- 2 : 내열성 수지층(외측층)
- 3 : 실런트층(내측층)
- 4 : 금속박층
- 5 : 외측 접착제층(제1 접착제층)
- 6 : 내측 접착제층(제2 접착제층)
- 7 : 제1 실런트층(최내층;최내의 실런트층)
- 8 : 제2 실런트층(금속박층측에 가장 가까운 실런트층)
- 10 : 축전 디바이스용 외장 케이스
- 15 : 외장 부재
- 30 : 축전 디바이스
- 31 : 축전 디바이스 본체부

# 도면

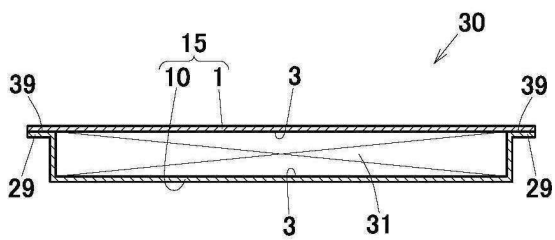
## 도면1



## 도면2



## 도면3



도면4

