201544313

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201544313 A

(43)公開日： 中華民國 104 (2015) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：104112343 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 04 月 17 日

(51)Int. Cl.： *B32B27/00 (2006.01)* *B32B7/12 (2006.01)*
B32B15/08 (2006.01) *C09J175/06 (2006.01)*
C09J11/04 (2006.01) *H01M2/02 (2006.01)*

(30)優先權：2014/05/16 日本 2014-102149

(71)申請人：昭和電工包裝股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO PACKAGING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：高田進 TAKADA, SUSUMU (JP) ；南堀勇二 MINAMIBORI, YUJI (JP)

(74)代理人：黃瑞賢

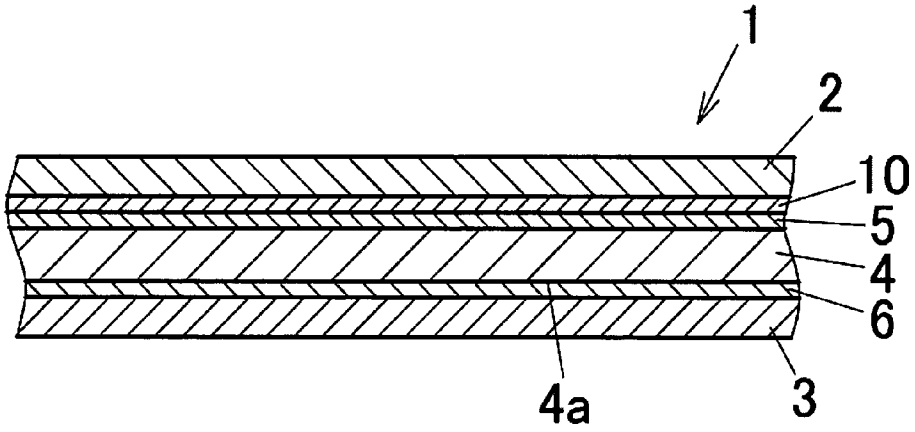
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 35 頁

(54)名稱

成形用包裝材及成形外殼

(57)摘要

本發明提供一種成形用包裝材 1，其構成係包含：作為外側層之耐熱性樹脂層 2、作為內側層之熱可塑性樹脂層 3、配設於此等兩層間之金屬箔層 4、及配設於該金屬箔層與耐熱性樹脂層 2 之間之著色油墨層 10，其特徵為：著色油墨層 10，係由著色油墨組成物所成，該著色油墨組成物係包含：作為主劑之聚酯樹脂及作為硬化劑之多官能異氰酸酯化合物所成之二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑、及含有無機顏料之著色顏料所成；聚酯樹脂之數目平均分子量(Mn)為 8，000~25，000，質量平均分子量(Mw)為 15，000~50，000，該等之比率(Mw/Mn)為 1．3~2．5；多官能異氰酸酯化合物之 50 莫爾%以上為芳香族系多官能異氰酸酯化合物。本發明可提供於成形時及密封時，且即使在高溫多濕等之稍微嚴苛的環境下使用時，耐熱性樹脂層亦不會剝離之成形用包裝材。



1・・・成形用包裝材
2・・・耐熱性樹脂層(外側層)
3・・・熱可塑性樹脂層(內側層)
4・・・金屬箔層
4a・・・金屬箔層內側面
5・・・第 1 接著劑層
6・・・第 2 接著劑層
10・・・著色油墨層

圖 1

201544313

發明摘要

※ 申請案號：104112343

※ 申請日：104.4.17

※IPC 分類：B32B27/00(2006.01)
B32B7/12(2006.01)
B32B15/08(2006.01)
C09J175/06(2006.01)
C09J11/04(2006.01)
H01M2/02(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

成形用包裝材及成形外殼

【中文】

本發明提供一種成形用包裝材１，其構成係包含：作為外側層之耐熱性樹脂層２、作為內側層之熱可塑性樹脂層３、配設於此等兩層間之金屬箔層４、及配設於該金屬箔層與耐熱性樹脂層２之間之著色油墨層１０，其特徵為：著色油墨層１０，係由著色油墨組成物所成，該著色油墨組成物係包含：作為主劑之聚酯樹脂及作為硬化劑之多官能異氰酸酯化合物所成之二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑、及含有無機顏料之著色顏料所成；聚酯樹脂之數目平均分子量（Ｍｎ）為８，０００～２５，０００，質量平均分子量（Ｍｗ）為１５，０００～５０，０００，該等之比率（Ｍｗ／Ｍｎ）為１．３～２．５；多官能異氰酸酯化合物之５０莫爾％以上為芳香族系多官能異氰酸酯化合物。本發明可提供於成形時及密封時，且即使在高溫多濕等之稍微嚴苛的環境下使用時，耐熱性樹脂層亦不會剝離之成形用包裝材。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖１

【本代表圖之符號簡單說明】：

１…成形用包裝材

２…耐熱性樹脂層(外側層)

３…熱可塑性樹脂層(內側層)

４…金屬箔層

４ａ…金屬箔層內側面

５…第１接著劑層

６…第２接著劑層

１０…著色油墨層

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

成形用包裝材及成形外殼

【技術領域】

【0001】 本發明係關於例如可較佳地作為筆記型電腦用、行動電話用、車載用、固定型的蓄電池（鋰離子蓄電池）的外殼而使用；除此之外，亦可較佳地作為食品的包裝材、醫藥品的包裝材的成形用包裝材及成形外殼而使用者。

【先前技術】

【0002】 鋰離子蓄電池等電池，為了統一裝設對象的電氣機器等機器的外觀與色彩，逐漸增加對著色的要求。例如，為了賦予穩重感、高級感，較多係將機器著色成黑色，此時電池亦往往著色成黑色。

【0003】 此種的電池，係電池本體由包裝材(成形外殼)所包裝而成者，該包裝材一般係於金屬箔的兩面積層基材樹脂層所成的積層體。因此，欲將電池著色時，有以下手段：將電池之包裝材所使用的基材樹脂層著色、於基材樹脂層的下方設置著色印刷層、將基材樹脂層與金屬箔之間的接著劑層著色、若基材樹脂層係由複數層構成時則將此等層間的接著劑層著色等。

【0004】 以往，具有著色層之電池用包裝材，習知為:具有將基材層、接著劑層、金屬箔層、熱接著性樹脂層依序積層而成之構造，且係於基材

層、接著劑層、金屬箔層中之任一層含有珠光顏料或螢光顏料作為識別標示之構成者（參照專利文獻１）；具有將基材層、接著劑層、金屬箔層 、熱接著性樹脂層依序積層而成之構造，且於基材層、接著劑層、金屬箔層中之任一層添加顏料作為識別標示而成者（參照專利文獻２）。

【0005】 此外，為提升電池之放熱性，習知為在金屬箔層與外層薄膜間具備碳材料等之黑體材料層之電池用外裝材（參照專利文獻３）。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0006】

【專利文獻１】國際公開第２０１１／０１６５０６號公報

【專利文獻２】特開２０１１－０５４５６３號公報

【專利文獻３】特開２０１１－０９６５５２號公報

【發明內容】

【發明所欲解決之技術問題】

【0007】 一般而言，將薄膜材、片材著色為黑色時，一般係以含碳黑等無機顏料的印刷油墨來設置印刷層。

【0008】 然而，為了將電池著色為黑色，將含有碳黑作為顏料的黑色印刷層設置在構成電池包裝材的外側樹脂層的內面時，會產生下列問題。

【0009】 亦即，將上述黑色包裝材進行深引伸成形或鼓脹成形而成形為容器（外殼）形狀時，會產生外側樹脂層由包裝材之黑色印刷層剝離的問題。

【0010】 如此之外側樹脂層的剝離，會發生在對於封入電極或電解液後的黑色包裝材進行密封時，或亦會發生於黑色包裝材所包裝的電池在高溫多濕等的稍微嚴苛的環境下使用時。

【0011】 並且，上述諸問題不限於使用碳黑的黑色包裝材，亦發生於使用其他無機顏料並以同樣方式著色成各種顏色的著色包裝材。

【0012】 本發明係鑒於該技術背景而創作，目的在於提供一種成形用包裝材，其於成形時及密封時，且即使在高溫多濕等的稍微嚴苛的環境下使用時，耐熱性樹脂層亦不會剝離。

【技術手段】

【0013】 為達成前述目的，本發明提供以下之手段。

【0014】 〔１〕一種成形用包裝材，其係包含：作為外側層之耐熱性樹脂層、作為內側層之熱可塑性樹脂層、配設於此等兩層間之金屬箔層、及配設於該金屬箔層與前述耐熱性樹脂層之間之著色油墨層，其特徵為：

前述著色油墨層，係由著色油墨組成物所成，該著色油墨組成物係包含：

作為主劑之聚酯樹脂及作為硬化劑之多官能異氰酸酯化合物所成之二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑、及

含有無機顏料之著色顏料；

前述作為主劑之聚酯樹脂之數目平均分子量（Ｍｎ）為８０００～２５０００，質量平均分子量（Ｍｗ）為１５０００～５００００，該等之比率（Ｍｗ／Ｍｎ）為１．３～２．５；

前述作為硬化劑之多官能異氰酸酯化合物之５０莫爾%以上為芳香族系多官能異氰酸酯化合物。

【0015】 〔２〕如前項１所記載之成形用包裝材，其中，前述著色油墨層中，相對於前述作為主劑之聚酯樹脂及前述著色顏料之合計質量，著色顏料之含有質量的比例為５質量%～６０質量%。

【0016】 〔３〕如前項１或２所記載之成形用包裝材，其中，前述著色顏料之５０質量%以上係由前述無機顏料所構成。

【0017】 〔４〕如前項１～３中任一項所記載之成形用包裝材，其中，前述二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑，其藉由前述主劑與前述硬化劑反應後之硬化膜的拉伸試驗（ＪＩＳ　Ｋ７１６２）獲得之楊氏模量為７０ＭＰａ～４００ＭＰａ。

【0018】 〔５〕如前項１～４中任一項所記載之成形用包裝材，其中，於前述金屬箔層之至少一面形成有化成皮膜者。

【0019】 〔６〕一種成形外殼，其特徵為其係對前項１～５中任一項所記載之成形用包裝材進行深引伸成形或鼓脹成形而成者。

【0020】 〔７〕如前項６所記載之成形外殼，其中，其係作為電池外殼使用者。

【發明之效果】

【0021】 根據〔１〕的發明，由於在金屬箔層與耐熱性樹脂層之間設置有著色油墨層，因此可賦予成形用包裝材之外面側顏色。此外，由於著色油墨層係由著色油墨組成物所構成，而該著色油墨組成物係包含： 作為

主劑之聚酯樹脂及作為硬化劑之多官能異氰酸酯化合物所成之二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑、及含有無機顏料之著色顏料所成；且前述作為主劑之聚酯樹脂之數目平均分子量（Ｍｎ）為８０００～２５０００，質量平均分子量（Ｍｗ）為１５０００～５００００，該等之比率（Ｍｗ／Ｍｎ）為１．３～２．５；因此著色油墨層（著色油墨塗膜）可獲得適當的強度、延伸度、與優異之耐熱性。更進一步，因多官能異氰酸酯化合物之５０莫爾％以上係由芳香族系多官能異氰酸酯化合物所構成，故可提升硬化後之接著強度。從而，在對此包裝材進行深引伸成形、鼓脹成形等的成形時，且在將包裝材密封以進行封裝時，耐熱性樹脂層不會由著色油墨層剝離。此外，即使在高溫多濕等的稍微嚴苛的環境下使用時，耐熱性樹脂層亦不會由著色油墨層剝離。

【0022】 根據〔２〕的發明，著色油墨層中，相對於聚酯聚氨酯樹脂接著劑與著色顏料之合計質量，著色顏料之含有比例為５質量％～６０質量％，藉由在５質量％以上可得到充分隱蔽金屬箔層之效果，使金屬光澤無法直接以肉眼辨識，從而賦予穩重感、高級感，同時在６０質量％以下，可充分確保著色油墨層對於耐熱性樹脂層之接著力。

【0023】 根據〔３〕的發明，由於前述著色顏料之５０質量％以上係由無機顏料所構成，故可得到更充分之隱蔽金屬箔層之隱蔽力，藉此，可形成能賦予更加充分之穩重感、高級感的特定色調之著色油墨層。又，傳統上，一般為提升隱蔽力，而將著色顏料中之無機顏料之含有率設計在５０質量％以上時，會產生該著色油墨層之密著力降低的問題，然而，本發明採用「作為主劑之聚酯樹脂之數目平均分子量（Ｍｎ）為８０００～２

５０００，質量平均分子量（Ｍｗ）為１５０００～５００００，該等之比率（Ｍｗ／Ｍｎ）為１．３～２．５，且多官能異氰酸酯化合物之５０莫爾％以上係由芳香族系多官能異氰酸酯化合物所構成」之限定構成，因此即使採用「著色顏料之５０質量％以上為無機顏料所構成」之構成，仍可確保著色油墨層具有充分的密著力。

【0024】 根據〔４〕的發明，可使上述效果（在成形時及密封時，又即使在高溫多濕等的稍微嚴苛的環境下使用時，耐熱性樹脂層亦不會由著色油墨層剝離之效果）特別的優異。

【0025】 根據〔５〕的發明，因在金屬箔層之至少一面形成有化成皮膜，故可充分防止金屬箔的腐蝕，從而可提供高耐腐蝕性的成形用包裝材。

【0026】 根據〔６〕的發明，可提供不僅在密封時，且即使在高溫多濕等的稍微嚴苛的環境下使用時，耐熱性樹脂層亦不會由著色油墨層剝離的成形外殼。

【0027】 根據〔７〕的發明，可提供不僅在密封時，且即使在高溫多濕等的稍微嚴苛的環境下使用時，耐熱性樹脂層亦不會由著色油墨層剝離的電池外殼。

【圖式簡單說明】

【0028】

【圖１】為表示本發明的成形用包裝材的一實施型態之斷面圖。

【圖２】為表示本發明的成形用包裝材的另一實施型態之斷面圖。

【圖３】為二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑的硬化膜之Ｓ－Ｓ曲線

圖。

【實施方式】

【0029】 本發明之成形用包裝材１的一實施型態如圖１所示。此成形用包裝材１，係作為鋰離子蓄電池外殼用包裝材使用。亦即，前述成形用包裝材１，係被提供至深引伸成形等的成形而作為蓄電池外殼使用者。

【0030】 前述成形用包裝材１，係包含在金屬箔層４的上表面隔著第１接著劑層５與耐熱性樹脂層（外側層）２積層一體化，並同時在前述金屬箔層４的下表面隔著第２接著劑層６與熱可塑性樹脂層（內側層）３積層一體化而成之構成。此外，在前述金屬箔層４與前述耐熱性樹脂層２之間配置有著色油墨層１０（參照圖１）。本實施型態，係在前述金屬箔層４的上表面隔著第１接著劑層５積層與前述著色油墨層１０積層，並在該著色油墨層１０的上表面與前述耐熱性樹脂層２積層（參照圖１）。此外，本實施型態中，在前述耐熱性樹脂層２之下表面係藉由印刷而積層有前述著色油墨層１０。

【0031】 接著，對於本發明中各構成層進行詳細說明。

【0032】 （耐熱性樹脂層）

【0033】 前述耐熱性樹脂層（外側層）２，雖無特別限定，但可列舉例如為，聚醯胺薄膜、聚酯薄膜等，使用此等的延伸薄膜為佳。其中，前述耐熱性樹脂層２，就成形性及強度觀點，以使用二軸延伸聚醯胺薄膜、二軸延伸聚對苯二甲酸丁二醇酯（ＰＢＴ）膜、二軸延伸聚對苯二甲酸乙二醇酯（ＰＥＴ）膜、或二軸延伸聚萘二甲酸乙二醇酯（ＰＥＮ）膜為特

佳。前述聚醯胺薄膜，雖無特別限定，但可列舉例如為，6-尼龍薄膜、6，6尼龍薄膜、ＭＸＤ尼龍薄膜等。又，前述前述耐熱性樹脂層２，可由單層形成，亦或，可例如由ＰＥＴ膜／聚醯胺薄膜構成的複數層形成。

【0034】 前述耐熱性樹脂層２的厚度，以９μｍ～５０μｍ為佳。使用聚酯薄膜時，厚度較佳為９μｍ～５０μｍ，使用聚醯胺薄膜時，較佳厚度為１０μｍ～５０μｍ。藉由設定在上述較佳的下限值以上，可確保包裝材有充分之強度，並且藉由設定在上述較佳的上限值以下，可降低鼓脹成形時或深引伸成形時的應力而提升成形性。

【0035】 （熱可塑性樹脂層）

【0036】 前述熱可塑性樹脂層（內側層）３，係即使對於使用在鋰離子蓄電池等的腐蝕性高的電解液等，仍具備優異的耐藥品性，並同時擔負賦予包材熱密封性的作用者。

【0037】 前述熱可塑性樹脂層３，雖無特別限定，但較佳係熱可塑性樹脂未拉伸薄膜層。前述熱可塑性樹脂未拉伸薄膜層３，並無特別限定，以耐藥品性及熱密封性的觀點來看，由選自聚乙烯、聚丙烯、烯烴系共聚物、此等的酸改性物及離子聚合物所成群中至少１種之熱可塑性樹脂所組成的未拉伸薄膜所構成者為佳。

【0038】 前述熱可塑性樹脂層３的厚度，設定於２０μｍ～８０μｍ為佳。藉由設定在２０μｍ以上，可充分地防止針孔的產生，藉由設定在８０μｍ以下，可降低樹脂用量而達到成本的降低。其中，前述熱可塑性樹脂層３的厚度設定於３０μｍ～５０μｍ為特佳。又，前述熱可塑性樹脂層３，可為單層亦可為複數層。複數層構成之熱可塑性樹脂層３，可例示於嵌段

聚丙烯薄膜的兩面積層無規聚丙烯薄膜而成的三層薄膜等。

【0039】 （金屬箔層）

【0040】 前述金屬箔層４，係擔負賦予成形用包裝材１阻止氧或水分侵入之氣體阻障性的作用者。前述金屬箔層４，並無特別限定，可列舉例如，鋁箔、銅箔、不銹鋼箔等，而一般係使用鋁箔。前述金屬箔層４的厚度，以２０μm～１００μm為佳。當厚度為２０μm以上，於製造金屬箔時，可防止壓延時的針孔的產生，同時，當厚度為為１００μm以下可降低鼓脹成形時或深引伸成形時的應力而提升成形性。

【0041】 前述金屬箔層４，至少在內側的面４ａ（第２接著劑層６側之面）施有化成處理為佳（參照圖１、２）。實施如此之化成處理可充分防止內容物（電池的電解液、食品、醫藥品等）所致之金屬箔表面腐蝕。例如可藉由實施以下所述之處理以進行金屬箔之化成處理。亦即，例如可藉由在進行脫脂處理後之金屬箔的表面，塗布下述１）～３）中任一項後使其乾燥以實施化成處理。

１） 含有選自磷酸、鉻酸、氟化物的金屬鹽及氟化物的非金屬鹽所成群中至少１種的化合物的混合物之水溶液

２） 含有磷酸、丙烯酸系樹脂、殼聚醣衍生物樹脂（Chitosan derivative resins）及苯酚系樹脂所成群中至少１種的樹脂，及選自鉻酸及鉻（III）鹽所成群中至少１種的化合物的混合物之水溶液

３） 含有選自磷酸、丙烯酸系樹脂、殼聚醣衍生物樹脂、及苯酚系樹脂所成群中至少１種的樹脂、選自鉻酸及鉻（III）鹽所成群中至少１種的化合物、與選自氟化物的金屬鹽及氟化物的非金屬鹽所

成群中至少１種的化合物的混合物之水溶液。

【0042】 （著色油墨層）

【0043】 前述著色油墨層中１０，係配置於前述金屬箔層４與前述耐熱性樹脂層２之間之層，在上述實施形態中，係擔負接合前述第１接著劑層５與前述耐熱性樹脂層２的接合作用，並賦予成形用包裝材１之外面側顏色（包含無彩色）之層。

【0044】 前述著色油墨層１０，係由著色油墨組成物之硬化膜構成，該著色油墨組成物係包含：

作為主劑之聚酯樹脂及作為硬化劑之多官能異氰酸酯化合物所成之二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑（Ｂ）、及含有無機顏料之著色顏料（Ａ）。

【0045】 前述著色顏料（Ａ），係採用至少含有無機顏料之構成。前述著色顏料，除了前述無機顏料外，可列舉例如，偶氮系顏料、酞菁系顏料、縮合多環系顏料等。此外，前述無機顏料，並無特別限制，可列舉例如，碳黑、碳酸鈣、氧化鈦、氧化鋅、氧化鐵、氧化鋁粉等。其中，前述無機顏料係以使用碳黑為佳。前述無機顏料，使用平均粒徑為０．１μm～５μm者為佳。使用平均粒徑為０．５μm～２．５μm者為特佳。分散前述著色顏料時，使用顏料分散機使著色顏料分散為佳。分散前述著色顏料時，亦可使用界面活性劑等之顏料分散劑。

【0046】 前述著色顏料（Ａ）之５０質量%以上由前述無機顏料所構成為佳。此時，可得到更充分之隱蔽金屬箔層４之隱蔽力，而能夠形成可賦予充分之穩重感、高級感之特定色調之著色油墨層１０。其中，前述著色顏料（Ａ）之６０質量%以上由前述無機顏料所構成為更佳。

【0047】 就前述二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑（Ｂ）加以說明。前述作為主劑之聚酯樹脂，係以二羧酸及二醇作為原料而成的共聚物，較佳的材料及組成如以下所述。

【0048】 前述二羧酸，較佳係使用脂肪族二羧酸與芳香族二羧酸兩者。此外，脂肪族二羧酸的伸甲基鏈的伸甲基數的奇偶係影響樹脂的結晶性的因子，由於具有偶數的伸甲基的二羧酸可形成結晶性高的硬樹脂，因此使用具有偶數的伸甲基的脂肪族二羧酸較佳。伸甲基數為偶數的脂肪族二羧酸，係可例如為琥珀酸（伸甲基數２）、己二酸（伸甲基數４）、辛二酸（伸甲基數６）、癸二酸（伸甲基數８）等。前述芳香族二羧酸，係可例如為間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二羧酸、鄰苯二甲酸酐等。

【0049】 此外，相對於脂肪族二羧酸和芳香族二羧酸的合計量，其芳香族二羧酸的含有率為４０莫爾%～８０莫爾%的範圍，換言之，將脂肪族二羧酸的含有率保持為２０莫爾%～６０莫爾%的範圍，可生成接著強度高且成形性好的樹脂，從而可成形為成形性好且側壁高的外殼，且可形成能充分防止耐熱性樹脂層２由著色油墨層１０剝離之成形用包裝材。芳香族二羧酸的含有率未滿４０莫爾%時，會降低膜物性而易發生凝集剝離，從而容易發生耐熱性樹脂層２由著色油墨層１０剝離，因此較不佳。另一方面，芳香族二羧酸的含有率超過８０莫爾%時，有樹脂變硬而密著性能降低的傾向，因此亦較不佳。其中，相對於脂肪族二羧酸和芳香族二羧酸的合計量，芳香族二羧酸的含有率為５０莫爾%～７０莫爾%之範圍為特佳。

【0050】 前述二醇，雖無特別限定，但可例如為，乙二醇、丙二醇、

1，3－丁二醇、1，4－丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、新戊二醇、1，5－戊二醇、1，6－己二醇、辛二醇、1，4－環己二醇、2－丁基－2－乙基－1，3－丙二醇等。

【0051】 前述聚酯樹脂（主劑）的分子量，係將數目平均分子量（Mn）設定為8000～25000，將重量平均分子量（Mw）設定為15000～50000，且更進一步使該等的比率（Mw／Mn）為1・3～2・5者。數目平均分子量（Mn）為8000以上、重量平均分子量（Mw）為15000以上時可得適性的塗膜強度與耐熱性，數目平均分子量（Mn）為25000以下、重量平均分子量（Mw）為50000以下時可得不會過硬且適性的塗膜延伸度。此外，此等之比率（Mw／Mn）為1・3～2・5時可形成適性的分子量分布而能保持接著劑塗佈適性（分布廣）與性能（分布狹窄）平衡。前述聚酯樹脂之數目平均分子量（Mn）為10000～23000特佳，特佳之重量平均分子量（Mw）為20000～40000，特佳之（Mw／Mn）為1・5～2・3。

【0052】 前述聚酯樹脂（主劑）的分子量，可藉由多官能性之異氰酸酯進行鏈伸長而調整。亦即，若將主劑中的聚酯成分以ＮＣＯ連結可生成末端為羥基的聚合物，可藉由調整異氰酸酯基與聚酯的羥基的當量比以調整聚酯樹脂（主劑）的分子量。本發明中，使用以該等的當量比（ＯＨ／ＮＣＯ）為1・01～10之方式連結而成者為佳。又，其他的分子量調整方法，可列舉如調整二羧酸與二醇之共聚合反應的反應條件（調整二羧酸與二醇的摻合莫爾比）。

【0053】 亦可添加環氧系樹脂或丙烯酸系樹脂作為前述主劑之添加劑（著色油墨組成物之添加劑）。

【0054】 又，前述聚酯樹脂（主劑），採用作為較佳構成而列舉的限定構成中之任一種以上時，即使採用著色顏料之５０質量％以上為無機顏料所構成之構成，仍可確保著色油墨層具有更充足的密著力的優點。前述聚酯樹脂（主劑）之較佳構成，在可得如此之效果的特點上，係特別重要之技術。

【0055】 前述作為硬化劑的多官能異氰酸酯化合物，可使用芳香族系、脂肪族系、脂環族系的各種多官能異氰酸酯化合物。作為具體例，可列舉例如為，以脂肪族系的六亞甲基二異氰酸酯（ＨＤＩ）、異佛爾酮二異氰酸酯（ＩＰＤＩ）、芳香族系的甲苯二異氰酸酯（ＴＤＩ）、二苯基甲烷二異氰酸酯（ＭＤＩ）等的二異氰酸酯的１種類或２種類以上做為基底而進行變性而成的多官能異氰酸酯變性體。作為變性手段，除了與水、甘油、三羥甲基丙烷等的多官能活性氫化合物的加成物以外，其他亦可列舉如利用異氰脲酸酯化、碳二醯亞胺化、聚合化等的多量化反應形成之多官能異氰酸酯變性體。可將此等的１種或２種以上混合使用。

【0056】 前述作為硬化劑之多官能異氰酸酯化合物，其５０莫爾％以上（５０莫爾％以上１００莫爾％以下）係由芳香族系多官能異氰酸酯化合物所構成。亦即，相對於多官能異氰酸酯化合物的全量１００莫爾％，５０莫爾％以上係由芳香族系多官能異氰酸酯化合物所構成。５０莫爾％以上係由芳香族系多官能異氰酸酯化合物構成時，可增加硬化後之接著強度，故即使在進行更深之成型時，在成形時及密封時，且更進一步在高溫

多濕等的稍微嚴苛的環境下使用時，仍可充分防止耐熱性樹脂層著色層２由著色油墨層１０剝離。其中，前述作為硬化劑之多官能異氰酸酯化合物，其７０莫爾％以上由芳香族系多官能異氰酸酯化合物構成為佳，更進一步，其８０莫爾％以上由芳香族系多官能異氰酸酯化合物構成為特佳。

【0057】 又，前述多官能異氰酸酯化合物（硬化劑），採用被列舉為較佳構成的限定構成中之任一種以上時，即使採用著色顏料之５０質量％以上為無機顏料所構成之構成，亦有能確保著色油墨層具有更充足的密著力的優點。前述多官能異氰酸酯化合物（硬化劑）較佳的構成，在可得如此之效果的特點上，係特別重要之技術。

【0058】 前述二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑中，主劑與硬化劑的摻合比例，以相對於多元醇羥基（ＯＨ）１莫爾異氰酸酯官能基（ＮＣＯ）為２～２５莫爾之比例摻合為佳。此等的莫爾比（ＮＣＯ）／（ＯＨ）若未達２而異氰酸酯官能基（ＮＣＯ）過少時，將無法充分進行硬化反應而無法得到適性的塗膜強度及耐熱性。另一方面，（ＮＣＯ）／（ＯＨ）若超過２５而異氰酸酯官能基（ＮＣＯ）過多時，與多元醇以外的官能基反應太過，塗膜變得過硬而有無法得到適性的延伸之虞。多元醇羥基與異氰酸酯官能基的莫爾比（ＮＣＯ）／（ＯＨ）為５～２０為特佳。

【0059】 前述二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑，其反應後的硬化膜具有以下物性為佳。亦即，藉由前述主劑與前述硬化劑反應後之硬化膜之拉伸試驗（ＪＩＳ　Ｋ７１６２）獲得之楊氏模量為７０ＭＰａ～４００ＭＰａ為佳。楊氏模量為１００ＭＰａ～３００ＭＰａ為特佳。此外，前述硬化膜之斷裂強度為２０ＭＰａ～７０ＭＰａ，前述硬化膜之斷裂伸長

率為５０％～４００％為佳。斷裂強度３０ＭＰａ～５０ＭＰａ特佳，斷裂伸長率為１００％～３００％特佳。更進一步，二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑之硬化膜的拉伸應力－歪斜曲線（Ｓ－Ｓ曲線）於斷裂前無顯示強度降低為佳。圖３係顯示Ｓ－Ｓ曲線的３種模式。相對於拉伸應力，模式Ａ歪斜量較小而模式Ｂ歪斜量較大，但不論何者都伴隨拉伸應力增加而歪斜量增加，斷裂前亦無顯示強度降低。另一方面，模式Ｃ在歪斜量增加的過程，拉伸應力降低，於斷裂前顯示強度降低。本發明中，以二液硬化型接著劑的硬化膜的Ｓ－Ｓ曲線無強度降低為佳。更理想地，Ｓ－Ｓ曲線中無強度急遽變化的折點為更佳。

【0060】 含有前述二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂之接著劑，係將作為聚酯樹脂的原料的二羧酸及二醇進行縮合，主要係進一步利用多官能性的異氰酸酯將鍊伸長，並將溶劑及聚氨酯化反應催化劑、用以提升接著力的偶聯劑或環氧樹脂、消泡劑、勻染劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑等的各種添加劑混合而成流動狀的聚酯樹脂溶液，對此摻合作為硬化劑的多官能異氰酸酯化合物或更進一步摻合溶劑，從而製備成低黏度流體狀物。

【0061】 前述著色油墨層１０中，相對於前述聚酯樹脂（二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑的主劑）與前述著色顏料的合計質量（當然，並不含溶劑），著色顏料較佳的含有質量之比例設定為５質量％～６０質量％為佳。在５質量％以上可得到充分的隱蔽金屬箔層４之效果，使金屬光澤無法直接用肉眼辨識，從而賦予充分之穩重感、高級感，同時成形時該成形部中亦不會產生局部的色彩不均。此外，在６０質量％以下，著色油墨層１０不會變硬變脆，從而可充分確保著色油墨層１０對於耐熱性樹脂層２

之接著力，於成形時及密封時，且在高溫多濕等的稍微嚴苛的環境下使用時，亦可充分防止耐熱性樹脂層２由著色油墨層１０剝離。其中，前述著色油墨層１０中，相對於前述聚酯樹脂與前述著色顏料的合計質量，將著色顏料的含有質量之比例設定為１５質量%～６０質量%為特佳。

【0062】 前述著色油墨層（硬化膜）１０之厚度，設定在１μm～５μm為佳。

【0063】 （第１接著劑層）

【0064】 前述第１接著劑層５，係擔負接合金屬箔層４與前述耐熱性樹脂層２（上述實施型態為著色油墨層１０）之作用的層。前述第１接著劑層５，雖無特別限定，但可列舉例如：藉由２液硬化型接著劑所形成之接著劑層等。前述２液硬化型接著劑，可列舉例如，由選自於由聚氨酯系多元醇、聚酯系多元醇、聚醚系多元醇、及聚酯聚胺酯系多元醇所成群中之多元醇的１種或２種以上所構成之第１液、與由異氰酸酯所構成之第２液（硬化劑）構成之２液硬化型接著劑等。其中，使用由選自於聚酯系多元醇及聚酯聚氨酯系多元醇所成群中之多元醇的１種或２種以上所構成之第１液、與由異氰酸酯所構成之第２液（硬化劑）構成之２液硬化型接著劑為佳。前述第１接著劑層５，例如，可藉由凹版印刷法等方法，將前述２液硬化型接著劑等之接著劑塗佈於前述金屬箔層４之上表面或/及前述耐熱性樹脂層２之下表面（例如著色油墨層１０之下表面）而形成。

【0065】 前述金屬箔層４與前述耐熱性樹脂層２的貼合方法，雖無特別限制，但較為推薦稱為乾式層壓的方法。具體的說，於金屬箔層４的上表面或耐熱性樹脂層２的下表面（上述實施型態中為著色油墨層１０之下

表面），或於此等之二側的面，塗布所調製的第１接著劑，使溶劑蒸發並形成乾燥被膜後，將金屬箔層４與耐熱性樹脂層２貼合。接著，根據第１接著劑的硬化條件使其硬化。藉此，將金屬箔層４與耐熱性樹脂層２隔著第１接著劑層５接合。又，第１接著劑的塗佈方法，可例示如凹版塗佈法、逆輥塗佈法、唇輥塗法等。

【0066】 （第２接著劑層）

【0067】 前述第２接著劑層６，雖無特別限定，但可列舉為例如，由聚氨酯系接著劑、丙烯酸系接著劑、環氧系接著劑、聚烯烴系接著劑、彈性體系接著劑、氟系接著劑、酸變性聚丙烯接著劑等所形成的接著劑層。其中，使用丙烯酸系接著劑、聚烯烴系接著劑為佳，此時，可提升成形用包裝材1的耐電解液性及水蒸氣阻障性。

【0068】 前述金屬箔層４與前述熱可塑性樹脂層３的貼合方法，雖無特別限定，但例如可如同上述金屬箔層４與耐熱性樹脂層２的貼合，塗佈第２接著劑並乾燥後，將金屬箔層４與熱可塑性樹脂層３貼合的乾式層壓法。

【0069】 本發明的成形用包裝材１，並不限定為如圖１所示的積層構造，亦可追加更多層使包裝材的機能提升。圖２所示的成形用包裝材１，係在圖１所示構成之包裝材中，更於耐熱性樹脂層２的外面形成有馬特塗層２０者。

【0070】 （馬特塗層）

【0071】 前述馬特塗層２０，係賦予成形用包裝材１的表面良好的滑動性，從而提高成形性所設置之表面層。

【0072】 前述馬特塗層２０，係於耐熱性樹脂成分中分散含有無機微粒子的樹脂組成物所成的馬特塗層。其中，前述馬特塗層２０，宜為由在二液硬化型之耐熱性樹脂中含有０．１質量%～１質量%之平均粒徑１μm～１０μm之無機微粒子而成之樹脂組成物組成之構成。前述耐熱性樹脂，可列舉例如，丙烯酸系樹脂、環氧系樹脂、聚酯系樹脂、聚氨酯系樹脂、聚烯烴系樹脂、氟系樹脂、苯氧系樹脂等，而就耐熱性、耐藥品性的觀點，使用四氟乙烯或氟乙烯乙烯基醚（fluoroethylenevinylether）作為基底的氟系樹脂為佳。前述無機微粒子，雖無特別限定，但可列舉例如，二氧化矽、礬土、氧化鈣、碳酸鈣、硫酸鈣、矽酸鈣等，其中使用二氧化矽為佳。

【0073】 前述馬特塗層２０的形成，可藉由將含有上述無機微粒子與耐熱性樹脂的馬特塗層組成物塗佈於前述耐熱性樹脂層２的表面並使其硬化以實施。

【0074】 前述馬特塗層２０的厚度（硬化後的厚度）係０．５～５μm為佳。設定為前述較佳下限值以上可充分得到提高滑動性的效果，同時設定為前述較佳上限值以下可抑制成本。其中，前述馬特塗層２０的厚度（硬化後的厚度），特佳係１～３μm。

【0075】 前述馬特塗層２０的表面的總值（gloss value），基於ＪＩＳＺ８７４１之６０°反射角測定值，設定為１%～１５%為佳。前述總值（gloss value），係利用ＢＹＫ社製的gloss測定器「ｍｉｃｒｏ－ＴＲＩ－ｇｌｏｓｓ－ｓ」於６０°反射角測定而得之值。

【0076】 又，形成前述馬特塗層２０的步驟之實施時期（實施順序）雖無特別限定，但接續在將耐熱性樹脂層２貼合於金屬箔層４（隔著第１

接著劑層５、著色油墨層１０）的步驟後進行為佳。

【0077】 上述實施型態中，雖採用在耐熱性樹脂層２之上表面積層有馬特塗層２０的構成，但此馬特塗層２０並非必須之構成層，亦可如圖１所示，採用不具有馬特塗層２０之構成。

【0078】 此外，上述實施型態中，雖採用設置有第１接著劑層５與第２接著劑層６之構成，但此兩層５、６皆並非必須之構成層，亦可採用不設置此等之構成。

【0079】 本發明之成形用包裝材１，並不限於以包含各層之貼合方法的上述例示之製造方法製造者，以其他製造方法製造者亦為本發明所包含。

【0080】 可藉由將本發明之成形用包裝材１進行成形（深引伸成形、鼓脹成形等）以得到成形外殼（電池外殼等）。

【0081】 此外，本發明之成形用包裝材１，雖然可適宜地作為鋰離子蓄電池外殼用包材使用，但並不特別限定為此用途。

【實施例】

【0082】 接著，說明本發明的具體的實施例，但本發明並不特別限定於該等實施例。

【0083】 ＜實施例１＞

【0084】 在厚度３５μm的鋁箔（Ａ８０７９鋁箔）４之兩面，塗佈由聚丙烯酸、三價鉻化合物、水、醇類所成的化成處理液，並在１５０℃進行乾燥，藉此製造在兩面形成有化成皮膜的鋁箔。此化成皮膜的鉻附著量，單面為為５ｍｇ／m^2。

【0085】 製得作為二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑之主劑的聚酯樹脂（聚酯多元醇）。將新戊二醇３０莫爾份、乙二醇３０莫爾份、１，６－己二醇４０莫爾份於８０℃熔融後，一邊攪拌一邊將由脂肪族二羧酸的己二酸３０莫爾份及芳香族二羧酸之間苯二甲酸７０莫爾份構成之二羧酸混合物於２１０℃進行２０小時之縮合反應，從而得到作為主劑的聚酯多元醇（聚酯樹脂）。此聚酯多元醇，數目平均分子量（Ｍｎ）為１２０００、重量平均分子量（Ｍｗ）為２０５００，此等的比率（Ｍｗ／Ｍｎ）為１．７１。更進一步，對於前述獲得之聚酯多元醇４０質量份加入乙酸乙酯６０質量份，得到流動狀的聚酯多元醇樹脂溶液。此聚酯多元醇樹脂溶液中聚酯多元醇的羥值為２．２ｍｇＫＯＨ／ｇ（溶液值）。

【0086】 接著，將平均粒徑１．０μm的碳黑１３．３質量份、上述的聚酯多元醇樹脂溶液１００質量份（聚酯多元醇４０質量份）、與乙酸乙酯６４．４質量份混合後，使用顏料分散機將碳黑顏料分散，藉此得到主劑油墨組成物。前述主劑油墨組成物中固體成分（聚酯多元醇及碳黑）之含有率為３０質量％，固體成分中之著色顏料（碳黑）之含有率為２５質量％。

【0087】 相對於前述主劑油墨組成物１００質量份，摻合作為硬化劑之甲苯二異氰酸酯（ＴＤＩ）與三羥甲基丙烷所成的加合物（ＮＣＯ％１３．０％、固體成分７５％；芳香族系多官能異氰酸酯化合物）７．１質量份，再摻合乙酸乙酯３４．１質量份並予以攪拌，藉此得到著色油墨組成物。

【0088】 前述著色油墨組成物中，異氰酸酯官能基（ＮＣＯ）與聚酯

多元醇羥基（ＯＨ）的莫爾比（ＮＣＯ）／（ＯＨ）為１０。

【0089】 接著，於厚度１５μm之二軸延伸尼龍薄膜（耐熱性樹脂層）２之一側的面上，塗布前述著色油墨組成物並將其乾燥，藉此形成著色油墨層１０。此著色油墨層１０乾燥後的厚度為３μm。

【0090】 接著，在前述於兩面形成有化成皮膜的鋁箔４的一側的面上，塗布二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑並予以乾燥而形成第１接著劑層５，於該第１接著劑層５之表面貼合前述二軸延伸尼龍薄膜２之著色油墨層１０側，並在鋁箔４的另一側的面上塗布聚丙烯酸接著劑並予以乾燥而形成第２接著劑層６，於第２接著劑層６之表面貼合厚度３０μm之未延伸聚丙烯薄膜（熱可塑性樹脂層）３。將此積層體在４０℃環境下放置５天，藉此得到圖１所示構成之成形用包裝材１。

【0091】 ＜實施例２＞

【0092】 使用與實施例１相同之起始材料，並將二醇成分全量相對於二羧酸全量的摻合莫爾比調整成較實施例１為多，藉此獲得數目平均分子量（Ｍｎ）為８９００、重量平均分子量（Ｍｗ）為１５０００、此等比率Ｍｗ／Ｍｎ為１．６９之聚酯多元醇。

【0093】 以上述之聚酯多元醇替代實施例１之聚酯多元醇，並摻合作為硬化劑之甲苯二異氰酸酯（ＴＤＩ）與三羥甲基丙烷的加合物（ＮＣＯ％１３．０％、固體成分７５％；芳香族系多官能異氰酸酯化合物）４．８質量份，使著色油墨組成物中，硬化劑之異氰酸酯官能基（ＮＣＯ）與聚酯多元醇羥基（ＯＨ）的莫爾比（ＮＣＯ／ＯＨ）為５。除此之外，皆與實施例１相同，得到圖１所示之成形用包裝材１。

【0094】 ＜實施例３＞

【0095】 將實施例１的硬化劑的二異氰酸酯成分，變更成係芳香族的甲苯二異氰酸酯（ＴＤＩ）７０莫爾%與脂肪族異氰酸酯化合物的六亞甲基二異氰酸酯（ＨＤＩ）３０莫爾%所成之混合異氰酸酯和三羥甲基丙烷反應而得之加合物的多官能異氰酸酯化合物（ＮＣＯ%１３．０%、固形分７５%），除此之外，皆與實施例１相同，得到圖１所示之成形用包裝材１。

【0096】 ＜實施例４＞

【0097】 將平均粒徑１．０μm之碳黑４．４質量份、聚酯多元醇樹脂溶液１００質量份、乙酸乙酯４３．６質量份混合以替代實施例１的將平均粒徑１．０μm之碳黑１３．３質量份、聚酯多元醇樹脂溶液１００質量份、乙酸乙酯６４．４質量份混合之方式，藉此將相對於聚酯樹脂與碳黑之合計質量之碳黑之含有比例設定為１０質量%，除此之外，皆與實施例１相同，得到圖１所示之成形用包裝材１。

【0098】 ＜實施例５＞

【0099】 不採用實施例１中相對於主劑油墨組成物１００質量份摻合作為硬化劑之甲苯二異氰酸酯（ＴＤＩ）與三羥甲基丙烷所成的加合物（ＮＣＯ%１３．０%、固體成分７５%；芳香族系多官能異氰酸酯化合物）７．１質量份，再摻合乙酸乙酯３４．１質量份而得到著色油墨組成物之方式，而改採相對於主劑油墨組成物１００質量份摻合作為硬化劑之甲苯二異氰酸酯（ＴＤＩ）與三羥甲基丙烷所成的加合物（ＮＣＯ%１３．０%、固體成分７５%；芳香族系多官能異氰酸酯化合物）３．６質量份，

再摻合乙酸乙酯３１質量份而得到著色油墨組成物之方式，藉此使硬化劑之異氰酸酯官能基（ＮＣＯ）與聚酯多元醇羥基（ＯＨ）的莫爾比（ＮＣＯ／ＯＨ）為５，除此之外，皆與實施例１相同，得到圖１所示之成形用包裝材１。

【0100】 ＜實施例６＞

【0101】 將氟乙烯乙烯基酯（耐熱性樹脂）８０質量份、硫酸鋇（無機微粒子）１０質量份、粉狀二氧化矽（無機微粒子）１０質量份混合而製得馬特塗層組成物。接續在實施例１之二軸延伸尼龍薄膜（耐熱性樹脂層）２的貼合步驟後，將此馬特塗層組成物，塗佈於二軸延伸尼龍薄膜（耐熱性樹脂層）２之表面，形成乾燥後之厚度為２μm之馬特塗層２０，除此之外，皆與實施例１相同，得到圖２所示構成之成形用包裝材１。

【0102】 針對前述馬特塗層２０之表面，以ＢＹＫ社製的總值（gloss value）測定器「ｍｉｃｒｏ－ＴＲＩ－ｇｌｏｓｓ－ｓ」於６０°反射角測定光澤度，結果馬特塗層２０之表面的總值（基於ＪＩＳ　Ｚ８７４１之６０°反射角測定值）為１．９％。

【0103】 ＜比較例１＞

【0104】 使用與實施例１相同的起始材料，並改變反應條件（將二醇成分全量相對於二羧酸全量之摻合莫爾比調整為較實施例１多），藉此獲得數目平均分子量（Ｍｎ）為６７００、重量平均分子量（Ｍｗ）為８４００、此等之比率（Ｍｗ／Ｍｎ）為１．２５之聚酯多元醇。

【0105】 以上述之聚酯多元醇替代實施例１之聚酯多元醇，除此之外，皆與實施例１相同，得到成形用包裝材。又，著色油墨組成物中，異

氰酸酯官能基（ＮＣＯ）與聚酯多元醇羥基（ＯＨ）的莫爾比（ＮＣＯ／ＯＨ）為４。

【0106】 ＜比較例２＞

【0107】 不使用實施例１之甲苯二異氰酸酯（ＴＤＩ）與三羥甲基丙烷所成的加合物（ＮＣＯ％１３．０％、固體成分７５質量％；芳香族系多官能異氰酸酯化合物）７．１質量份，而改用由甲苯二異氰酸酯（ＴＤＩ）３０莫爾％與六亞甲基二異氰酸酯（ＨＤＩ）７０莫爾％構成之混合異氰酸酯和三羥甲基丙烷反應而得之加合物（ＮＣＯ％１３．０％、固體成分７５％；多官能異氰酸酯化合物）７．１質量份作為硬化劑，除此之外，皆與實施例１相同，得到成形用包裝材。

【0108】 ＜比較例３＞

【0109】 不使用實施例２之甲苯二異氰酸酯（ＴＤＩ）與三羥甲基丙烷所成的加合物（ＮＣＯ％１３．０％、固體成分７５質量％；芳香族系多官能異氰酸酯化合物）４．８質量份，而改用由甲苯二異氰酸酯（ＴＤＩ）３０莫爾％與六亞甲基二異氰酸酯（ＨＤＩ）７０莫爾％構成之混合異氰酸酯和三羥甲基丙烷反應而得之加合物（ＮＣＯ％１３．０％、固體成分７５％；多官能異氰酸酯化合物）４．８質量份作為硬化劑，除此之外，皆與實施例２相同，得到成形用包裝材。

【0110】 針對上述所得的各成形用包裝材，以下述評估法作為基準進行性能評估。其等之結果如表１所示。

【0111】　【表1】

					實施例						比較例		
					1	2	3	4	5	6	1	2	3
包裝材之構成	著色油墨組成物	接著劑	主劑	數目平均分子量（Mn）	12000	8900	12000	12000	12000	12000	6700	12000	8900
				重量平均分子量（Mw）	20500	15000	20500	20500	20500	20500	8400	20500	15000
				Mw／Mn	1.71	1.69	1.71	1.71	1.71	1.71	1.25	1.71	1.69
			硬化劑	芳香族系異氰酸酯化合物之含有率（莫爾%）	１００	１００	７０	１００	１００	１００	１００	３０	３０
			莫爾比（NCO／OH）		１０	５	１０	１０	５	１０	４	１０	５
		碳黑含有率（質量%）			２５	２５	２５	１０	２５	２５	２５	２５	２５
	馬特塗層				無	無	無	無	無	有	無	無	無
評估	硬化膜	楊氏模量（MPa）			140	100	105	140	100	140	45	35	25
		斷裂強度（MPa）			48	31	35	48	33	48	24	26	29
		斷裂伸長率（%）			217	290	270	217	300	217	410	450	490
		S－S曲線模式（參照圖３）			A	A	A	A	A	A	B	B	B
	成形品之外觀				○	○	○	○	○	○	○	○	○
	有無剝離	深引伸成形後不久			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
		熱封後不久			◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△
		高溫高濕試驗後			◎	○	◎	◎	○	◎	×	×	×

碳黑含有率（質量%）：相對於作為主劑之聚酯多元醇與碳黑之合計質量，碳黑之含有率

【0112】 ＜成形品的外觀（有無色彩不均）的評估法＞

【0113】 對各實施例、各比較例的每個例子，分別製作３０個成形用包裝材，以肉眼確認此些中耐熱性樹脂層２並未由鋁箔４剝離後，使用衝頭及模頭等，以使內側的熱可塑性樹脂層３與衝頭接觸的型態，進行深引伸成形而形成縱５０ｍｍ×橫３５ｍｍ×深５．５ｍｍ之直方體形狀，製作出周圍具有輪緣部的成形用外殼。

【0114】 從耐熱性樹脂層側目測觀察已製成的成形用外殼的外觀，並根據下列判定基準評估於成形處等有無色彩不均。

「○」...３０個成形品皆無色彩不均

「△」...有少量色彩不均之成形品存在

「x」...有明顯色彩不均之成形品存在

【0115】 ＜剝離有無的評估法＞

【0116】 對各實施例及各比較例的每個例子，分別製造３０個成形用包裝材，並對此等包裝材在下列ａ）、ｂ）、ｃ）的３個狀態下以肉眼觀察耐熱性樹脂層有無剝離，並根據下列判定基準來評估。

（判定基準）

「◎」...耐熱性樹脂層從鋁箔剝離者，於３０個中為０個

「○」...耐熱性樹脂層從鋁箔剝離者，於３０個中有１個或２個

「△」...耐熱性樹脂層從鋁箔剝離者，於３０個中有３個～５個

「x」...耐熱性樹脂層從鋁箔剝離者，於３０個中有６個～３０個。

ａ）深引伸成形後不久的成形用包裝材。（亦即進行上述成形品外觀評估後之成形外殼）

b）準備與上述a）的成形外殼相同構成的成形前的平面之成形用包裝材（以下，稱為「蓋材」）。另一方面，由上述a）的成形外殼僅選出耐熱性樹脂層未剝離者，將此無剝離的成形外殼的輪緣部與上述蓋材（的邊緣部）重合，以２００℃×０．３ＭＰａ×６秒的條件進行熱封，此熱封後不久的成形用包裝材。

c）由上述a）的成形外殼僅選出耐熱性樹脂層未剝離者，將此無剝離的成形外殼，放入６０℃×９５％ＲＨ的高溫高濕試驗機中持續７２小時後，取出並於常溫下放置５日後的成形用包裝材。

【0117】 ＜硬化膜的物性評估＞

【0118】 製作出實施例１～６、比較例１～３所使用的二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑的硬化膜（亦即，由各著色油墨組成物中除去作為著色劑的碳黑後之組成的組成物之硬化膜；換言之，主劑與硬化劑反應而成之硬化膜），並評估此硬化膜之物性。

【0119】 亦即，在非接著性的未處理ＰＰ薄膜上，塗佈二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑，使乾燥後的厚度成為５０μm，使溶劑乾燥後，於６０℃進行老化使其硬化至殘存的異氰酸酯為５％以下為止而形成硬化膜。從未處理ＰＰ薄膜剝離硬化膜後，將該硬化膜裁切成寬１５ｍｍ、長１００ｍｍ之長尺材並以此作為試驗片。

【0120】 對於製作的試驗片，在標點距離５０ｍｍ、拉伸速度２００ｍｍ／ｍｉｎ的條件下，依據ＪＩＳ　Ｋ７１６２進行拉伸試驗，測定楊氏模量、斷裂強度及斷裂伸長率。此外，求取此拉伸試驗的Ｓ－Ｓ曲線，實施例１～６為圖３所示的模式Ａ，比較例１～３為圖３所示的模式Ｂ。

【0121】 由表１可明確得知，本發明的實施例１～６的成形用包裝材，於成形時及熱封時，其耐熱性樹脂層不會剝離，即使於高溫多濕的環境下使用時耐熱性樹脂層也幾乎不剝離。

【0122】 相較於此，作為主劑使用的聚酯樹脂之分子量等偏離本發明之規定範圍的比較例１之成形用包裝材，於熱封時及在高溫多濕的環境下使用後，耐熱性樹脂層剝離的情形較多。此外，作為硬化劑的多官能異氰酸酯化合物中的芳香族系多官能異氰酸酯化合物之含有率未達５０莫爾%的比較例２、３之成形用包裝材，於熱封時及在高溫多濕的環境下使用後，耐熱性樹脂層剝離的情形較多。

【產業上利用的可能性】

【0123】 本發明的成形用包裝材，係可較佳地作為筆記型電腦用、行動電話用、車載用、固定型的鋰離子聚合物蓄電池等的電池外殼使用；除此之外，亦可較佳地作為食品的包裝材、醫藥品的包裝材，且並無限定僅能作為此等用途。其中，特佳係作為電池外殼使用。

【0124】 本申請案，係伴隨著在２０１４年５月１６日提出申請的日本專利申請案的特願２０１４－１０２１４９號的優先權主張，其揭示內容直接構成本申請案的一部分。

【0125】 在此所使用的用語及說明，係用以說明本發明的實施形態所使用，但本發明並不限定於此。在本發明所揭示且敘述的特徵事項的任何均等物皆不應被排除，且在本發明所請求的範圍內的各種變形亦應被理解為係可被接受的。

【符號說明】

【0126】

1…成形用包裝材

2…耐熱性樹脂層(外側層)

3…熱可塑性樹脂層(內側層)

4…金屬箔層

4ａ…金屬箔層內側面

5…第１接著劑層

6…第２接著劑層

１０…著色油墨層

２０…馬特塗層

申請專利範圍

1. 一種成形用包裝材，其係包含：作為外側層之耐熱性樹脂層、作為內側層之熱可塑性樹脂層、配設於此等兩層間之金屬箔層、及配設於該金屬箔層與前述耐熱性樹脂層之間之著色油墨層，其特徵為：

前述著色油墨層，係由著色油墨組成物所成，該著色油墨組成物係包含：作為主劑之聚酯樹脂及作為硬化劑之多官能異氰酸酯化合物所成之二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑、及

含有無機顏料之著色顏料；

前述作為主劑之聚酯樹脂之數目平均分子量（Ｍｎ）為８０００～２５０００，質量平均分子量（Ｍｗ）為１５０００～５００００，該等之比率（Ｍｗ／Ｍｎ）為１．３～２．５；

前述作為硬化劑之多官能異氰酸酯化合物之５０莫爾％以上為芳香族系多官能異氰酸酯化合物。

2. 如申請專利範圍第１項所記載之成形用包裝材，其中，前述著色油墨層中，相對於前述作為主劑之聚酯樹脂及前述著色顏料之合計質量，著色顏料之含有質量的比例為５質量％～６０質量％。

3. 如申請專利範圍第１或第２項所記載之成形用包裝材，其中，前述著色顏料之５０質量％以上係由前述無機顏料所構成。

4. 如申請專利範圍第１～３項中任一項所記載之成形用包裝材，其中，前述二液硬化型聚酯聚氨酯樹脂接著劑，其藉由前述主劑與前述硬化劑反應後之硬化膜的拉伸試驗（ＪＩＳ　Ｋ７１６２）獲得之楊氏模量為７０ＭＰａ～４００ＭＰａ。

5. 如申請專利範圍第１～４項中任一項所記載之成形用包裝材，其中，於前述金屬箔層之至少一面形成有化成皮膜。

6. 一種成形外殼，其特徵為其係對申請專利範圍第１～５項中任一項所記載之成形用包裝材進行深引伸成形或鼓脹成形而成者。

7. 如申請專利範圍第６項所記載之成形外殼，其中，其係作為電池外殼使用者。

圖式

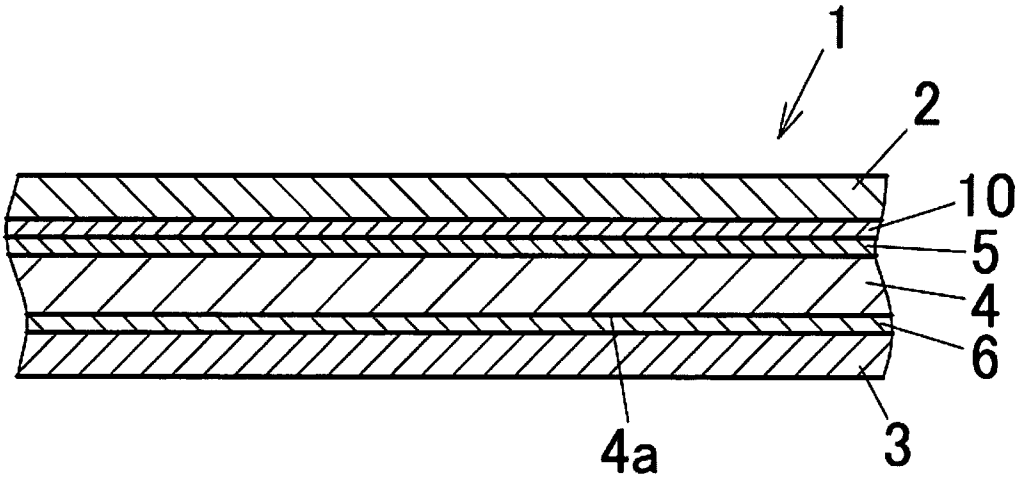


圖1

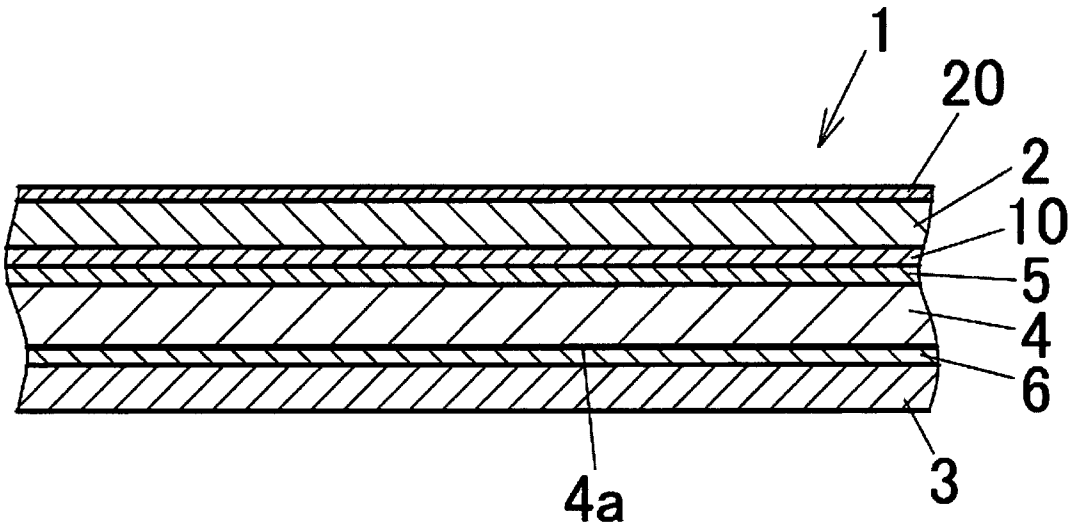


圖2

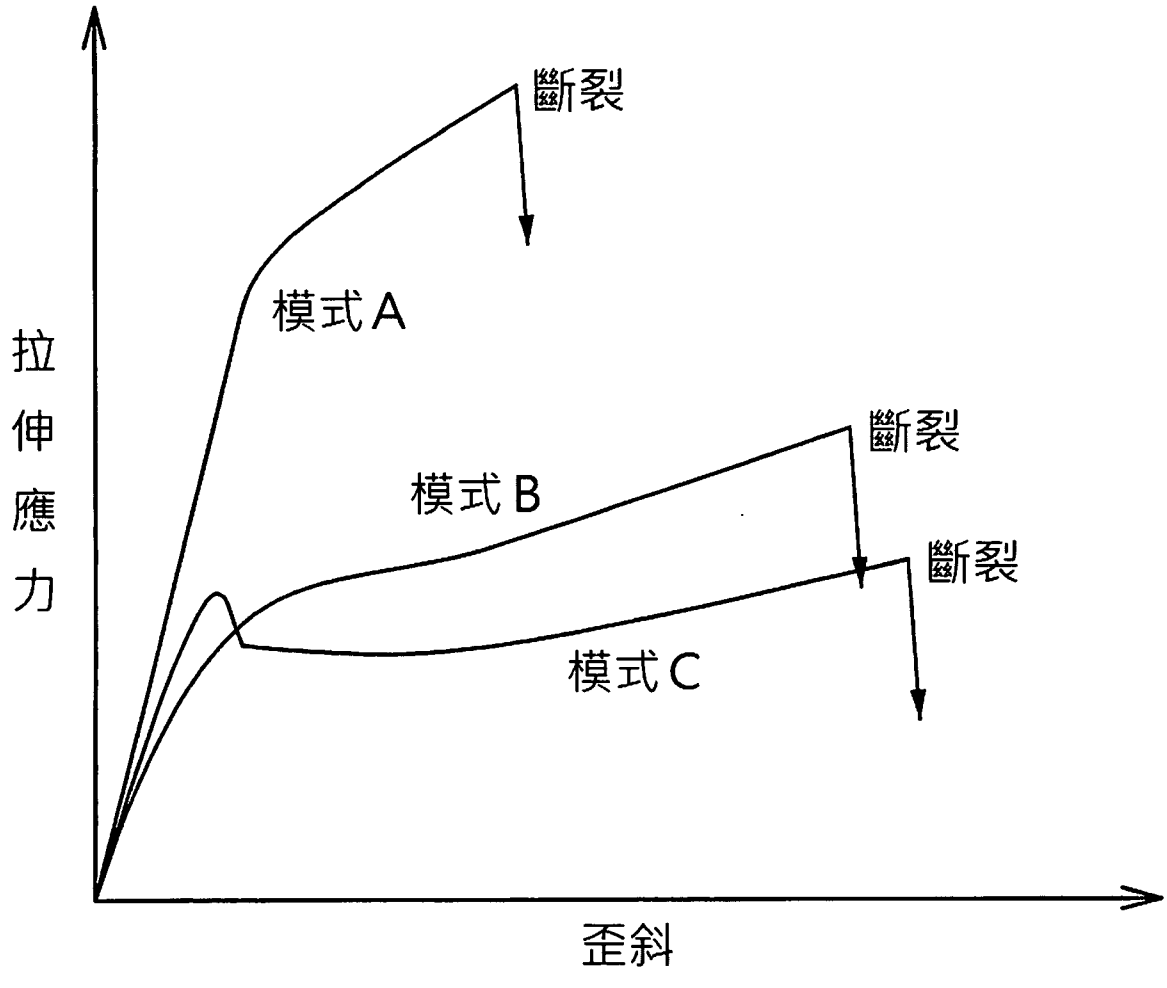


圖3