

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-507828

(P2015-507828A)

(43) 公表日 平成27年3月12日(2015.3.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 2/02 (2006.01)	H 0 1 M 2/02 K	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 J	5 H 0 1 1
B 3 2 B 15/20 (2006.01)	B 3 2 B 15/20	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-551199 (P2014-551199)	(71) 出願人	514173722
(86) (22) 出願日	平成25年1月8日 (2013.1.8)		ヒソン ケミカル リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成26年7月8日 (2014.7.8)		大韓民国 363-923 チュンチョン
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/000113		ブクト, チョンウォン-グン, プギ
(87) 国際公開番号	W02013/105763		-ミョン, シンデソクソン-ロ, 91
(87) 国際公開日	平成25年7月18日 (2013.7.18)		-63
(31) 優先権主張番号	10-2012-0002426	(74) 代理人	110000914
(32) 優先日	平成24年1月9日 (2012.1.9)		特許業務法人 安富国際特許事務所
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	ソン, ムン-ヨン
(31) 優先権主張番号	10-2012-0002427		大韓民国 138-727 ソウル, ソ
(32) 優先日	平成24年1月9日 (2012.1.9)		ンパ-グ, シンチョン-ドン, 7-1
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		8, チャムシル ロッテ キャッスル
			ゴールド, 101-2907

最終頁に続く

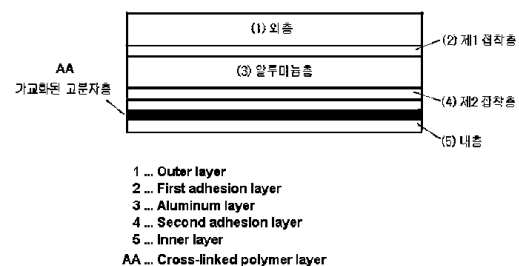
(54) 【発明の名称】 二次電池用アルミニウムパウチフィルム、これを含む包装材、これを含む二次電池および二次電池用アルミニウムパウチフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 二次電池用アルミニウムパウチフィルム、これを含む包装材、これを含む二次電池および二次電池用アルミニウムパウチフィルムの製造方法の提供。

【解決手段】 本発明は、アルミニウム層と、前記アルミニウム層の第1表面に形成される外層と、前記アルミニウム層と前記外層とを接着させる第1接着層と、前記アルミニウム層の第2表面に形成される、架橋化された高分子層を含む内層と、前記アルミニウム層と前記内層とを接着させる第2接着層とを含む、二次電池用アルミニウムパウチフィルムに関するものである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム層と、
前記アルミニウム層の第 1 表面に形成される外層と、
前記アルミニウム層と前記外層とを接着させる第 1 接着層と、
前記アルミニウム層の第 2 表面に形成される、架橋化された高分子層を含む内層と、
前記アルミニウム層と前記内層とを接着させる第 2 接着層とを含むことを特徴とする、二次電池用アルミニウムパウチフィルム。

【請求項 2】

前記架橋化された高分子層は、内層の中心部に位置することを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池用アルミニウムパウチフィルム。

10

【請求項 3】

内層の全体厚さに対して、前記架橋化された高分子層の厚さは、 $1/3 \sim 1/2$ の厚さ比を有することを特徴とする、請求項 2 に記載の二次電池用アルミニウムパウチフィルム。

【請求項 4】

前記外層は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート、およびナイロンフィルムからなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池用アルミニウムパウチフィルム。

【請求項 5】

前記内層は、ポリオレフィンまたはポリオレフィンの共重合体から形成されたことを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池用アルミニウムパウチフィルム。

20

【請求項 6】

前記ポリオレフィンは、ポリエチレン (polyethylene、PE) またはポリプロピレン (polypropylene、PP) であることを特徴とする、請求項 5 に記載の二次電池用アルミニウムパウチフィルム。

【請求項 7】

前記第 1 接着剤層は、ポリウレタン系接着剤であることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池用アルミニウムパウチフィルム。

【請求項 8】

前記第 2 接着剤層は、ポリウレタン、酸変性ポリオレフィン樹脂、およびエポキシからなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の二次電池用アルミニウムパウチフィルム。

30

【請求項 9】

前記酸変性ポリオレフィン樹脂は、マレイックアンハイドライドポリプロピレン (MAHPP) であることを特徴とする、請求項 8 に記載の二次電池用アルミニウムパウチフィルム。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の二次電池用アルミニウムパウチフィルムを含むことを特徴とする、包装材。

40

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の二次電池用アルミニウムパウチフィルムを含むことを特徴とする、二次電池。

【請求項 12】

a) アルミニウム層を用意するステップと、
b) 前記アルミニウム層の第 1 表面に外層を形成させるステップと、
c) 架橋された高分子層を含む内層を用意するステップと、
d) 前記アルミニウム層の第 2 表面に、前記架橋された高分子層を含む内層を接着するステップとを含むことを特徴とする、二次電池用アルミニウムパウチフィルムの製造方法。

【請求項 13】

50

前記内層を用意する c) ステップは、下記のステップを含むことを特徴とする、請求項 1 2 に記載の二次電池用アルミニウムパウチフィルムの製造方法。

c 1) 架橋剤と混合された高分子、および架橋剤と混合されていない高分子を用意するステップと、

c 2) 前記 2 種の高分子をマルチダイ押出システムで押出して内層を形成するステップと、

c 3) 前記押出された内層にエネルギーを照射するステップ。

【請求項 1 4】

a) アルミニウム層を用意するステップと、

b) 前記アルミニウム層の第 1 表面に外層を形成させるステップと、

c 1) 架橋剤と混合された高分子、および架橋剤と混合されていない高分子を用意するステップと、

c 2) 前記 2 種の高分子をマルチダイ押出システムで押出して内層を形成するステップと、

d) 前記アルミニウム層の第 2 表面に前記内層を接着してフィルムを形成するステップと、

e) 前記 d) ステップで形成されたフィルムにエネルギーを照射するステップとを含むことを特徴とする、二次電池用アルミニウムパウチフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用アルミニウムパウチフィルムおよびその製造方法に関するものであって、より詳細には、従来の二次電池に使用される外装材に比べて、成形性、絶縁性および耐電解液性がはるかに改善された二次電池用アルミニウムパウチフィルムおよびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

二次電池は、通常、リチウム二次電池を称するもので、高分子ポリマー電解質を有し、リチウムイオンの移動で電流を発生させる電池をいい、このような二次電池を包装する外装材として二次電池用パウチが使用される。このような二次電池用パウチは、前記電極アセンブリと、後続の工程によって内部に流入した電解液とからなる電池セルを保護し、電池セルの電気化学的性質に対する補完および放熱性などを向上させるために、アルミニウム薄膜が介在した形態で構成され、前記電池セルを外部の衝撃から保護するために、前記アルミニウム薄膜は、ポリエチレンテレフタレート (Poly ethylene terephthalate、PET) 樹脂、ポリエチレンナフタレート (Poly ethylene naphthalate、PEN)、ナイロン (Nylon) 樹脂、または液晶高分子樹脂 (Liquid Crystal Polymer、LCP) などの機能性高分子フィルムが外層を形成する。

【0003】

パウチは、外周面部分で上部パウチと下部パウチとが熱融着などによって接合されるが、上部パウチの下面と下部パウチの上面との間には、相互間の接着のために、ポリエチレン (poly ethylene、PE)、無延伸ポリプロピレン (casted polypropylene、cPP)、またはポリプロピレン (poly propylene、PP) などのポリオレフィンまたはこれらの共重合体による接着層が形成される。

【0004】

上部パウチは、外層、接着層、およびアルミニウム層の順序を有する所定の層状構造を有し、下部パウチは、アルミニウム層、接着層、および外層の構造からなる。

【0005】

前記構造からなるパウチ型二次電池は、多様な工程で様々な理由から損傷を受けることがある。例えば、前記電極アセンブリを前記パウチの内部に収納する過程で、電極タブや電

10

20

30

40

50

極リードなどの突出部位がパウチ内部のPP、CPP層にクラック(c r a c k)などの損傷を与え、このような損傷によって前記アルミニウム層が露出することがある。

【0006】

また、パウチをシーリングする場合には、外部から熱が加えられるが、このような熱によっても微細なピンホールが発生したり、パウチが内傷を受けて内部の接着層にクラックが発生し、前記アルミニウム層が電解液などに露出することがある。

【0007】

前記理由だけでなく、落下、衝撃、圧力または圧着などによっても、薄い薄膜形態で構成される接着層は損傷を受けることがあり、前記接着層の損傷した部位を通してアルミニウム層が電解液などに露出するようになる。

10

【0008】

このように電解液に露出したアルミニウム層は、電池の内部に浸透または拡散した電解液と酸素または水分と化学反応を起こして腐食することがあり、これによって腐食性ガスが発生し、電池の内部を膨脹させるスウェリング(s w e l l i n g)現象が発生する問題を抱えている。

【0009】

より詳細には、LiPF₆が水および酸素と反応して、腐食性ガスのフッ化水素酸(HF)が生成され得る。このようなフッ化水素酸は、アルミニウムと反応して急激な発熱反応を起こすこともあり、2次反応でアルミニウムの表面に吸着して組織の内部に浸透すると、組織の脆性が増加し、微細な衝撃にもパウチフィルムのクラックが発生し、電解液の漏液によってリチウムと大気が反応して発火が発生することがある。

20

【0010】

したがって、前記のように腐食性フッ化水素酸が生成されてもアルミニウムとの接触を防止するために、多様なアルミニウム表面改質技術が研究されている。アルミニウム表面改質技術としては、特許文献1のように、アルミニウム箔を維持する低温熱処理をしたり、その他、化成処理、ゾルゲルコーティング、プライマー処理、コロナ、プラズマなどの処理などが挙げられる。

【0011】

しかし、最近、二次電池の容量が次第に大容量化する傾向にあるため、アルミニウムの表面改質だけで前記のような問題を解決するには限界があり、耐熱性、耐化学性、耐久性に優れた二次電池用アルミニウムパウチフィルムに対する必要性が持続的に持ち上がっている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】韓国特許第10-2006-0127031号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上記の問題を解決するためのものであって、その目的は、電池が外部から物理的、化学的衝撃またはストレスに露出しても、パウチ内部の接着層のクラックの発生が抑制され、成形性、絶縁性および耐電解液性に優れた二次電池用アルミニウムパウチフィルムおよびその製造方法を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、アルミニウム層と、前記アルミニウム層の第1表面に形成される外層と、前記アルミニウム層と前記外層とを接着させる第1接着層と、前記アルミニウム層の第2表面に形成される、架橋化された高分子層を含む内層と、前記アルミニウム層と前記内層とを接着させる第2接着層とを含む、二次電池用アルミニウムパウチフィルムを提供する。

【0015】

50

また、本発明は、二次電池用アルミニウムパウチフィルムを含む、包装材を提供する。

【0016】

また、本発明は、二次電池用アルミニウムパウチフィルムを含む、二次電池を提供する。

【0017】

また、本発明は、a) アルミニウム層を用意するステップと、b) 前記アルミニウム層の第1表面に外層を形成させるステップと、c) 架橋された高分子層を含む内層を用意するステップと、d) 前記アルミニウム層の第2表面に、前記架橋された高分子層を含む内層を接着するステップとを含む、二次電池用アルミニウムパウチフィルムの製造方法を提供する。

【0018】

また、本発明は、a) アルミニウム層を用意するステップと、b) 前記アルミニウム層の第1表面に外層を形成させるステップと、c 1) 架橋剤と混合された高分子、および架橋剤と混合されていない高分子を用意するステップと、c 2) 前記2種の高分子をマルチダイ押出システムで押出して内層を形成するステップと、d) 前記アルミニウム層の第2表面に前記内層を接着してフィルムを形成するステップと、e) 前記d) ステップで形成されたフィルムにエネルギーを照射するステップとを含むことを特徴とする、二次電池用アルミニウムパウチフィルムの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0019】

本発明にかかる二次電池用アルミニウムパウチフィルムは、成形性、絶縁性および耐電解液性がはるかに改善され、物理的、化学的衝撃に露出したり、ストレスによっても、パウチ内部の接着層のクラックの発生が抑制され得、アルミニウム層が電解液と化学反応を起こすのを防止することができるため、電池の内部にガスが発生して電池の内部を膨脹させたり、高い温度によって爆発する危険性を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】二次電池用アルミニウムパウチフィルムの構造を示すものである。

【図2】本発明の実施例1および比較例1の耐熱性を評価して示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の二次電池用アルミニウムパウチフィルムは、図1のように、アルミニウム層(3)と、前記アルミニウム層の第1表面に形成される外層(1)と、前記アルミニウム層と前記外層とを接着させる第1接着層(2)と、前記アルミニウム層の第2表面に形成される、架橋化された高分子層を含む内層(5)と、前記アルミニウム層と前記内層とを接着させる第2接着層(4)とから構成されている。

【0022】

以下、本発明の二次電池用アルミニウムパウチフィルムの各構成について詳細に説明する。

【0023】

アルミニウム層

本発明の二次電池用アルミニウムパウチフィルムにおいて、前記アルミニウム層は、好ましくは、軟質のアルミニウム箔を使用することができ、より好ましくは、耐ピンホール性および冷間成形時の軟性をさらに付与させるために、鉄を含むアルミニウム箔を使用することができる。前記鉄を含むアルミニウム箔において、鉄の含有量は、全体アルミニウム箔100質量%に対して、好ましくは0.1~9.0質量%を含むことができ、より好ましくは0.5~2.0質量%を含むことができる。前記全体アルミニウム箔100質量%に対する鉄の含有量が0.1質量%未満で含むと、アルミニウム層の軟性が低下し、9.0質量%を超えて含むと、成形性が低下する問題が生じる。

【0024】

前記アルミニウム層の厚さは、耐ピンホール性、加工性、酸素および水分遮断特性などを

10

20

30

40

50

考慮して、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。前記範囲を満足しない場合、 $10 \mu\text{m}$ 未満であれば、破れやすく、耐電解性および絶縁性が低下し、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、成形性が良くない問題がある。

【0025】

外層

本発明の二次電池用アルミニウムパウチフィルムにおいて、前記外層は、ハードウェアと直接当接する部位に相当するため、絶縁性を有する樹脂であることが好ましい。したがって、外層に使用される樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネートなどのポリエステル樹脂を使用したり、またはナイロンフィルムを使用することが好ましく、特に、ナイロンフィルムを使用することが好ましい。前記ナイロンフィルムの場合、破裂強度、耐ピンホール性、ガス遮断性に優れるだけでなく、耐熱性、耐寒性および機械的強度に優れ、包装用フィルムとして主に使用されている。前記ナイロンフィルムの具体例としては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6とナイロン66との共重合体、ナイロン610、ポリメタキシリレンアジパミド(MXD6)などが挙げられる。

10

【0026】

前記外層を積層する場合、積層された外層の厚さは、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $12 \sim 25 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。前記範囲を満足しない場合、 $10 \mu\text{m}$ 未満であれば、物理的特性が低下して破れやすくなり、 $30 \mu\text{m}$ を超えると、成形性が低下する問題がある。

20

【0027】

前記外層を積層する場合、特別な制限はないが、好ましくは、ドライラミネーション法、押出ラミネーション法を用いてラミネートして外層を積層することができる。

【0028】

第1接着層

本発明の二次電池用アルミニウムパウチフィルムにおいて、前記第1接着層としては、ポリオール成分を主成分とし、イソシアネート化合物またはその誘導体を硬化剤成分としてさらに含むポリウレタン系接着剤を使用することができる。

30

【0029】

前記第1接着層は、外層との接着性および成形後の厚さなどを考慮して、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。前記範囲を満足しない場合、 $2 \mu\text{m}$ 未満の場合には、粘着性が低下し、 $10 \mu\text{m}$ を超える場合には、クラックが発生するなどの問題が発生することがある。

【0030】

内層

本発明の二次電池用アルミニウムパウチフィルムにおいて、前記内層としては、ポリエチレン(polyethylene、PE)またはポリプロピレン(polypropylene、PP)などのポリオレフィンまたはこれらの共重合体を使用することができる。前記高分子層にPEまたはPPなどのポリオレフィンまたはこれらの共重合体を使用する場合、良好なヒートシール性、防湿性、耐熱性などの二次電池用包装材料として要求される物性を有するだけでなく、ラミネーションなどの加工性が良いので好ましい。

40

【0031】

前記内層の高分子層の厚さは、成形性、絶縁性および耐電解液性などを考慮して、 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。前記範囲を満足しない場合、成形性、絶縁性および耐電解液性が低下する問題が発生することがある。

【0032】

前記内層は、架橋化された高分子層を含む。前記架橋化された高分子層は、好ましくは、内層の中心部に位置し、架橋化された高分子層の両側には架橋化されていない高分子層が

50

位置するようにすることができる。前記架橋化された高分子層が含まれる場合、耐熱性、耐電解液性などの物性が向上する利点がある。前記内層の全体厚さに対して、前記架橋化された高分子層の厚さは、 $1/3 \sim 1/2$ の厚さ比を有することが好ましい。架橋化された高分子層の厚さ比が前記範囲より小さい場合には、耐熱性、耐電解液性が不足し、前記範囲より大きい場合には、成形性が低下する問題が生じる。

【0033】

前記内層に架橋化された高分子層を含ませるために、架橋剤が混合された高分子、および架橋剤と混合されていない高分子をマルチダイ押出システムで押出した後、押出された内層にエネルギーを照射して作ることができる。前記架橋剤が混合された高分子において、架橋剤は特別な制限はないが、好ましくは、ペルオキシド系架橋剤を使用することができる。また、前記架橋剤は、混合された高分子総重量を基準として1～3重量%含まれることが好ましい。前記範囲を満足しない場合、架橋剤の含有量が1重量%未満であれば、架橋化がよく起こらず、3重量%を超えると、架橋剤添加量の増加による効果が無くなる。

10

【0034】

前記エネルギーの照射は、 γ -ray、 ϵ -beam、またはUVビームなどを照射する方法によって行うことができる。

【0035】

第2接着層

本発明の二次電池用アルミニウムパウチフィルムにおいて、前記第2接着層には、ポリウレタン、酸変性ポリオレフィン樹脂、またはエポキシなどを使用することができる。前記第2接着剤の具体例としては、マレイックアンハイドライドポリプロピレン(MAHPP)などを使用することができる。

20

【0036】

前記第2接着層は、内層との接着性および成形後の厚さなどを考慮して、 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。前記範囲を満足しない場合、 $2 \mu\text{m}$ 未満の場合には、粘着性が低下し、 $30 \mu\text{m}$ を超える場合には、クラックが発生するなどの問題が発生することがある。

【0037】

前記第2接着層に内層とアルミニウム層を積層する場合、特別な制限はないが、好ましくは、ドライラミネーション法、押出ラミネーション法を用いてラミネートして積層することができる。

30

【0038】

また、本発明は、a)アルミニウム層を用意するステップと、b)前記アルミニウム層の第1表面に外層を形成させるステップと、c)架橋された高分子層を含む内層を用意するステップと、d)前記アルミニウム層の第2表面に、前記架橋された高分子層を含む内層を接着するステップとを含んで製造することができる。

【0039】

また、本発明は、前記二次電池用アルミニウムパウチフィルムを含む包装材を提供することができる。

【0040】

また、本発明は、前記二次電池用アルミニウムパウチフィルムを含む二次電池を提供することができる。

40

【0041】

さらに、本発明は、前記二次電池用アルミニウムパウチフィルムの製造方法を提供する。前記二次電池用アルミニウムパウチフィルムの製造方法は、a)アルミニウム層を用意するステップと、b)前記アルミニウム層の第1表面に外層を形成させるステップと、c)架橋された高分子層を含む内層を用意するステップと、d)前記アルミニウム層の第2表面に、前記架橋された高分子層を含む内層を接着するステップとを含むが、以下、前記製造方法について詳細に説明する。

【0042】

50

a) アルミニウム層を用意するステップ

前記アルミニウム層に使用されるアルミニウム箔としては、未処理アルミニウム箔を使用することもできるが、耐電気分解液性および耐電解液性などを付与する点で、脱脂処理を実施したアルミニウム箔を使用することがより好ましい。脱脂処理方法として、ウェットタイプとドライタイプの処理方法が挙げられる。

【0043】

ウェットタイプの脱脂処理の例としては、酸脱脂やアルカリ脱脂などが挙げられる。酸脱脂に使用する酸としては、例えば、硫酸、酢酸、リン酸、フッ酸などの無機酸が挙げられるが、前記酸は、1種単独で使用することもでき、2種以上を併用することもできる。また、アルミニウム箔のエッチング効果を向上させるために、必要な場合、各種金属塩を配合することもできる。アルカリ脱脂に使用されるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウムなどの強アルカリが挙げられ、これに弱アルカリや界面活性剤を共に配合したものをを使用することもできる。

【0044】

ドライタイプの脱脂処理の例としては、アルミニウムを高温で焼鈍処理する工程で、脱脂処理を行う方法が挙げられる。

【0045】b) 前記アルミニウム層の第1表面に外層を形成させるステップ

本発明の二次電池用アルミニウムパウチフィルムのアルミニウム層の第1表面に外層を形成させるステップにおいて、前記a)ステップで用意されたアルミニウム層に第1接着層を塗布する。この時、塗布される第1接着層の厚さは、外層との接着性および成形後の厚さなどを考慮して、2~10 μ mであることが好ましく、3~5 μ mであることがより好ましい。前記範囲を満足しない場合、2 μ m未満の場合には、粘着性が低下し、10 μ mを超える場合には、クラックが発生するなどの問題が発生することがある。

【0046】

このように塗布された第1接着層上に外層を積層した後、ドライラミネーション法または押出ラミネーション法を用いてラミネートして外層を形成する。前記外層は、ハードウェアと直接当接する部位に相当するため、絶縁性を有する樹脂であることが好ましい。したがって、外層に使用される樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネートなどのポリエステル樹脂を使用したり、またはナイロンフィルムを使用することが好ましく、特に、ナイロンフィルムを使用することが好ましい。前記ナイロンフィルムの場合、破裂強度、耐ピンホール性、ガス遮断性に優れるだけでなく、耐熱性、耐寒性および機械的強度に優れ、包装用フィルムとして主に使用されている。前記ナイロンフィルムの具体例としては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6とナイロン66との共重合体、ナイロン610、ポリメタキシリレンアジパミド(MXD6)などが挙げられる。

【0047】

前記外層を積層する場合、特別な制限はないが、好ましくは、ドライラミネーション法、押出ラミネーション法を用いてラミネートして外層を積層することができる。

【0048】c) 架橋された高分子層を含む内層を用意するステップ

本発明の二次電池用アルミニウムパウチフィルムの架橋された高分子層を含む内層を用意するステップにおいて、まず、架橋剤と混合された高分子、および架橋剤と混合されていない高分子を用意する(c1)ステップ)。本発明で使用される高分子としては、ポリエチレン(polyethylene、PE)またはポリプロピレン(polypropylene、PP)などのポリオレフィンまたはこれらの共重合体を使用することができ、前記高分子層にPEまたはPPなどのポリオレフィンまたはこれらの共重合体を使用する場合、良好なヒートシール性、防湿性、耐熱性などの二次電池用包装材料として要求される物性を有するだけでなく、ラミネーションなどの加工性が良いので好ましい。ま

10

20

30

40

50

た、架橋剤は特別な制限はないが、好ましくは、ペルオキシド系架橋剤を使用することができる。さらに、前記架橋剤は、混合された高分子総重量を基準として1～3重量%含まれることが好ましい。前記範囲を満足しない場合、架橋剤の含有量が1重量%未満であれば、架橋化がよく起こらず、3重量%を超えると、架橋剤添加量の増加による効果が無くなる。

【0049】

その後、前記架橋剤と混合された高分子、および架橋剤と混合されていない高分子が用意された後、前記2種の高分子をマルチダイ押出システムで押出して内層を形成する(c2)ステップ)。この時、マルチダイ押出システムを用いて、高分子、および架橋剤と混合された高分子を、それぞれ高分子だけを含むダイと、架橋剤と混合された高分子を含むダイとに分けて押出させる。この時、それぞれのダイから射出される膜を調節し、高分子層の中心部に架橋剤と混合された高分子が位置するように積層して内層を形成することができる。前記内層の全体厚さに対して、前記架橋化された高分子層の厚さは、 $1/3 \sim 1/2$ の厚さ比を有することが好ましい。架橋化された高分子層の厚さ比が前記範囲より小さい場合には、耐熱性、耐電解液性が不足し、前記範囲より大きい場合には、成形性が低下する問題が生じる。

10

【0050】

そして、前記c2)ステップで形成された内層にエネルギーを照射する(c3)ステップ)。

【0051】

前記c2)ステップの押出によって、架橋剤と混合された高分子が高分子層の中心部に位置するように内層を形成した後、 γ -ray、 ϵ -beam、またはUVビームなどのエネルギーを照射すると、架橋剤が高分子と架橋化反応して、内層内に架橋化された部分を生成することができる。

20

【0052】

また、前記エネルギーを照射するc3)ステップは、下記の架橋化された内層を接着するd)ステップの後に行うことができる。この場合、アルミニウムパウチフィルムをパウチ形態に成形した後に、エネルギーを照射するため、アルミニウムパウチフィルムの成形性をより向上させることができる利点がある。

【0053】

d) アルミニウム層の第2表面に内層を接着するステップ

本発明の二次電池用アルミニウムパウチフィルムのアルミニウム層の第2表面に、前記高分子層の一部が架橋化された内層を接着するステップにおいて、前記アルミニウム層と内層とを接着する第2接着層としては、ポリウレタン、酸変性ポリオレフィン樹脂、またはエポキシなどを使用することができ、具体例としては、マレイックアンハイドライドポリプロピレン(MAHPP)などを使用することができる。

30

【0054】

前記第2接着層は、内層との接着性および成形後の厚さなどを考慮して、 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。前記範囲を満足しない場合、 $2 \mu\text{m}$ 未満の場合には、粘着性が低下し、 $30 \mu\text{m}$ を超える場合には、クラックが発生するなどの問題が発生することがある。

40

【0055】

前記内層をアルミニウム層に積層する場合、特別な制限はないが、好ましくは、ドライラミネーション法、押出ラミネーション法を用いてラミネートして内層を積層することができる。

【実施例】

【0056】

以下、実施例および試験例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、これらは、本発明を例示するためのものであり、これらによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0057】

50

実施例 1 および比較例 1 : 二次電池用アルミニウムパウチフィルムの製作

本発明の二次電池用アルミニウムパウチフィルムについて、実施例によってさらに具体的に説明する。

【 0 0 5 8 】

[実施例 1]

面積が 3 0 c m × 2 0 c m であり、4 0 μ m の厚さを有するアルミニウム箔（東一アルミニウム社製品）を 5 % 硫酸溶液に浸漬して酸脱脂した後、さらに、5 % 水酸化ナトリウム溶液に浸漬して表面を活性化処理した。以後、4 μ m の厚さのポリウレタン接着剤樹脂（ハイケム社製品）を塗布した後、2 5 μ m の厚さのナイロン 6（暁星社製品）をドライラミネーティング処理して、アルミニウム層上にナイロンを積層させた。

10

【 0 0 5 9 】

また、ポリプロピレン（湖南石油化学社製品）およびペルオキシド系架橋剤（チバガイギー社製品）が重量基準で 9 8 : 2 で混合された高分子と、ポリプロピレン（湖南石油化学社製品）だけの高分子をマルチダイ押出して、2 つのダイからは、ポリプロピレンだけの高分子層がそれぞれ 1 0 μ m の厚さに押出され、他の 1 つのダイからは、ポリプロピレンとペルオキシド系架橋剤との混合された高分子が 1 5 μ m の厚さに押出された後、前記 2 つのポリプロピレンだけの高分子層の間にポリプロピレンおよび架橋剤の混合された高分子が位置するように積層して内層を形成した。前記内層に UV ビームを照射して架橋化させた。

20

【 0 0 6 0 】

前記ナイロンが積層されたアルミニウム層の他側面に、1 0 μ m の厚さのマレイックアンハイドライドポリプロピレン（ハイケム社製品）を塗布した後、前記架橋化された内層をドライラミネーティング処理して積層させ、アルミニウムパウチフィルムを製造した。

【 0 0 6 1 】

[比較例 1]

前記積層された高分子層に UV ビームを照射することを除いては、実施例 1 と同様の方法で比較例 1 を製造した。

【 0 0 6 2 】

耐電解液性の評価

実施例 1 および比較例 1 による二次電池用アルミニウムパウチフィルムを、それぞれ 2 c m × 4 c m に切断した試験片を、試験容器に L i P F₆ 電解液（リーケム社製品）と共にに入れて密封した後、8 5 °C に加熱して、フィルムを 2 4 時間経過後まで毎 4 時間ごとにフィルムを採取し、フィルム間の剥離を肉眼で観察して耐電解液性を評価し、下記の表 1 に示した。

30

【 0 0 6 3 】

【表 1】

	4 時間	8 時間	1 2 時間	1 6 時間	2 0 時間	2 4 時間
比較例 1	○	△	△	×	×	×
実施例 1	○	○	○	○	○	○

40

○ : 剥離発生せず

△ : 部分剥離発生

× : 剥離発生

【 0 0 6 4 】

絶縁性の評価

実施例 1 および比較例 1 による二次電池用アルミニウムパウチフィルムを、それぞれ 3 c m × 5 c m × 0 . 6 2 c m（横 × 縦 × 厚さ）に成形し、正極、分離膜および負極の電極アセンブリと、L i P F₆ 電解液（リーケム社製品）とを充填した後、密封し、8 5 °C で 2 4 時間保管した後、電極と上部面のアルミニウム層を人為的に露出させて電氣的に絶縁（

50

1 MΩ 以上) されるかを測定し、下記の表 2 に示した。

【 0 0 6 5 】

【 表 2 】

	絶縁性の評価
比較例 1	$\leq 1 \text{ M}\Omega$
実施例 1	$\geq 1 \text{ M}\Omega$

【 0 0 6 6 】

耐熱性の評価

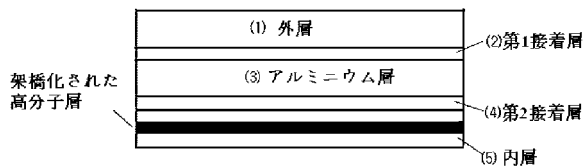
パウチフィルムの耐熱性を評価するために、実施例 1 および比較例 1 の内層フィルムを、熱重量法 (thermal gravimetric analysis) を用いて、常温から約 500 まで一定温度 (20 / 分あたり) で増加させ、フィルムの重量変化を測定して、図 2 に示した。

【 0 0 6 7 】

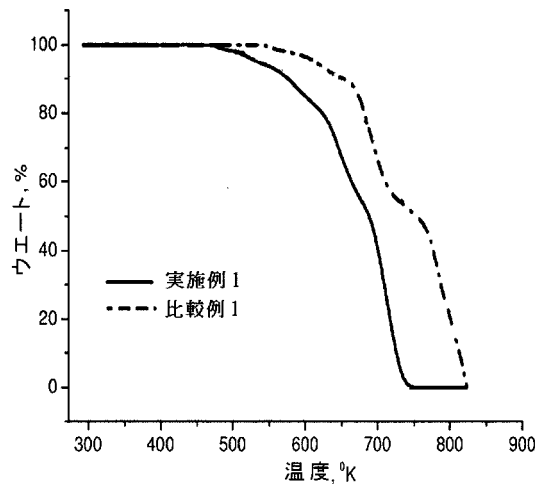
測定結果、内層に使用されたポリオレフィンフィルムの温度による重量減少の影響は、初期重量対比 10 % の重量減少温度を基準として評価した場合、比較例 1 の場合、約 300 で 10 % 変化し、実施例 1 の場合、約 376 で 10 % 変化し、約 25 % 程度の耐熱性が増加する結果を得ることができた。

10

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/000113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 2/02(2006.01)i 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) H01M 2/02; H01M 10/40; H01B 17/56; H01B 3/44 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: secondary battery, aluminum, pouch, crosslinking polymer		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2004-0023254 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 18 March 2004 See pages 2,3, claims 1,4,5 and figure 3	1-14
Y	JP 2008-004430 A (FUJIMORI KOGYO CO LTD) 10 January 2008 See abstract, paragraphs [0014],[0015],[0018], figures 2 and 3	1-14
A	KR 10-0645607 B1 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 13 November 2006 See pages 7,9,11, figures 1a,2a,3,7b and 8a	1-14
A	KR 10-2009-0054631 A (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE) 01 June 2009 See abstract, paragraphs [0016],[0019],[0020],[0021],[0023],[0028] and figure 1	1-14
A	JP 2002-246068 A (OSAKA GAS CO LTD) 30 August 2002 See claims 2,3, paragraphs [0015],[0016] and figure 3	1-14
☐ 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 02 APRIL 2013 (02.04.2013)		Date of mailing of the international search report 22 APRIL 2013 (22.04.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/000113

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2004-0023254 A	18.03.2004	NONE	
JP 2008-004430 A	10.01.2008	NONE	
KR 10-0845607 B1	13.11.2006	CA 2334724 A1	19.10.2000
		CA 2334724 C	16.09.2008
		CN 100353584 C0	05.12.2007
		CN 101159320 A	09.04.2008
		CN 1314008 A0	19.09.2001
		EP 1102336 A1	23.05.2001
		EP 1102336 B1	12.09.2007
		JP 04372898 B2	11.09.2009
		JP 04390922 B2	16.10.2009
		JP 04440376 B2	15.01.2010
		JP 04668370 B2	21.01.2011
		JP 04668373 B2	21.01.2011
		JP 04736146 B2	13.05.2011
		JP 04831268 B2	30.09.2011
		JP 04972816 B2	20.04.2012
		JP 05089833 B2	21.09.2012
		JP 05103691 B2	12.10.2012
		JP 2000-294204 A	20.10.2000
		JP 2000-334891 A	05.12.2000
		JP 2000-340186 A	08.12.2000
		JP 2000-340187 A	08.12.2000
		JP 2001-006631 A	12.01.2001
		JP 2001-030407 A	06.02.2001
		JP 2001-035453 A	09.02.2001
		JP 2001-035454 A	09.02.2001
		JP 2001-055243 A	27.02.2001
		JP 2001-093482 A	06.04.2001
		JP 4372898 B2	25.11.2009
		JP 4390922 B2	24.12.2009
		JP 4440376 B2	24.03.2010
		JP 4668370 B2	13.04.2011
		JP 4668373 B2	13.04.2011
		JP 4736146 B2	27.07.2011
		JP 4831268 B2	07.12.2011
		TW 499768 A	21.08.2002
		US 7285334 B1	23.10.2007
		WO 00-62354 A1	19.10.2000
KR 10-2009-0054631 A	01.06.2009	US 2009-0136833 A1	28.05.2009
JP 2002-246068 A	30.08.2002	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2013/000113

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))		
H01M 2/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 2/02; H01M 10/40; H01B 17/56; H01B 3/44		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이차전지, 알루미늄, 파우치, 가교 고분자		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2004-0023254 A (삼성에스디아이 주식회사) 2004.03.18 페이지 2, 페이지 3, 청구항 1, 청구항 4, 청구항 5 및 도면 3 참조	1-14
Y	JP 2008-004430 A (FUJIMORI KOGYO CO LTD) 2008.01.10 요약, 문단번호 [0014], [0015], [0018], 도면 2 및 도면 3 참조	1-14
A	KR 10-0645607 B1 (다이나몬 인사츠 카부시카이가샤) 2006.11.13 페이지 7, 페이지 9, 페이지 11, 도면 1a, 도면 2a, 도면 3, 도면 7b 및 도면 8a 참조	1-14
A	KR 10-2009-0054631 A (한국전자통신연구원) 2009.06.01 요약, 문단번호 [0016], [0019], [0020], [0021], [0023], [0028] 및 도면 1 참조	1-14
A	JP 2002-246068 A (OSAKA GAS CO LTD) 2002.08.30 청구항 2, 청구항 3, 문단번호 [0015], [0016] 및 도면 3 참조	1-14
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 외문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 04월 02일 (02.04.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 04월 22일 (22.04.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 김태훈 전화번호 82-42-481-8407 

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/000113

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2004-0023254 A	2004.03.18	없음	
JP 2008-004430 A	2008.01.10	없음	
KR 10-0645607 B1	2006.11.13	CA 2334724 A1	2000.10.19
		CA 2334724 C	2008.09.16
		CN 100353584 C0	2007.12.05
		CN 101159320 A	2008.04.09
		CN 1314008 A0	2001.09.19
		EP 1102336 A1	2001.05.23
		EP 1102336 B1	2007.09.12
		JP 04372898 B2	2009.09.11
		JP 04390922 B2	2009.10.16
		JP 04440376 B2	2010.01.15
		JP 04668370 B2	2011.01.21
		JP 04668373 B2	2011.01.21
		JP 04736146 B2	2011.05.13
		JP 04831268 B2	2011.09.30
		JP 04972816 B2	2012.04.20
		JP 05089833 B2	2012.09.21
		JP 05103691 B2	2012.10.12
		JP 2000-294204 A	2000.10.20
		JP 2000-334891 A	2000.12.05
		JP 2000-340186 A	2000.12.08
		JP 2000-340187 A	2000.12.08
		JP 2001-006631 A	2001.01.12
		JP 2001-030407 A	2001.02.06
		JP 2001-035453 A	2001.02.09
		JP 2001-035454 A	2001.02.09
		JP 2001-055243 A	2001.02.27
		JP 2001-093482 A	2001.04.06
		JP 4372898 B2	2009.11.25
		JP 4390922 B2	2009.12.24
		JP 4440376 B2	2010.03.24
		JP 4668370 B2	2011.04.13
		JP 4668373 B2	2011.04.13
		JP 4736146 B2	2011.07.27
		JP 4831268 B2	2011.12.07
		TW 499768 A	2002.08.21
		US 7285334 B1	2007.10.23
		WO 00-62354 A1	2000.10.19
KR 10-2009-0054631 A	2009.06.01	US 2009-0136833 A1	2009.05.28
JP 2002-246068 A	2002.08.30	없음	

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 シム, ジュン - ホ

大韓民国 152-755 ソウル, クロ - グ, ケボン 2 - ドン, ヒュンダイ アパートメント, 119-102

(72)発明者 キム, ジェ - グ

大韓民国 363-795 チュンチョンブク - ト, チョンウォン - グン, ネス - ウプ, ウンコンムクバン - ギル, 101-806

(72)発明者 キム, ソン - マン

大韓民国 420-802 キョンギ - ド, プチョン - シ, ウォンミ - グ, ドダン - ドン, 56-22

F ターム(参考) 4F100 AB10C AK01A AK03A AK07B AK07G AK51D AK51G AL06B AL06G AS00E

BA05 BA07 BA10E CB00B CB00D EJ05A EJ52 GB15 JB01 JJ03

JL00 YY00A

5H011 AA03 AA09 AA17 BB03 CC02 CC06 CC10 DD02 DD09 DD14

DD21 GG09 HH02 KK01 KK02