(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2023-156232
(P2023-156232A)
(43)公開日　令和5年10月24日(2023.10.24)

(51)国際特許分類	FI			テーマコード（参考）
B65D 65/40 (2006.01)	B65D	65/40	D	3E086

審査請求　未請求　請求項の数　10　ＯＬ　（全25頁）

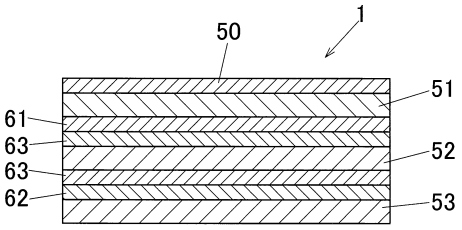
(21)出願番号　特願2023-36561(P2023-36561)
(22)出願日　令和5年3月9日(2023.3.9)
(31)優先権主張番号　特願2022-65615(P2022-65615)
(32)優先日　令和4年4月12日(2022.4.12)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人　501428187
株式会社レゾナック・パッケージング
滋賀県彦根市清崎町６０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
(74)代理人　100099885
弁理士　高田 健市
(72)発明者　川北 圭太郎
滋賀県彦根市清崎町６０番地 株式会社レゾナック・パッケージング内

Ｆターム（参考）　3E086　AB01 AD02 BA04 BA13 BA15 BB62 CA01 CA33 CA34

(54)【発明の名称】　包装材

(57)【要約】
【課題】成形性、着色性および強度に優れた包装材を提供する。
【解決手段】本発明は、基材層５１の内側に積層された金属箔層５２と、金属箔層５２の内側に積層されたシーラント層５３とを含み、金属箔層５２および基材層５１間に着色接着剤層６１が設けられた包装材を対象とする。基材層５１は、ＴＤの熱水収縮率およびＭＤの熱水収縮率が共に２．０％～５．０％であり、ＴＤの熱水収縮率およびＭＤの熱水収縮率間の差が１．５％以下であり、ＴＤの弾性率およびＭＤの弾性率が共に１．５ＧＰａ～３ＧＰａである。着色接着剤層６１は、着色顔料と接着剤とを含む着色接着剤組成物からなり、着色接着剤層６１は、存在量が５ｇ／m^2～１０ｇ／m^2の着色接着剤組成物であり、着色接着剤組成物は、０．２５ｇ／m^2～０．４９ｇ／m^2の着色顔料を含有していることを特徴とする包装材。
【選択図】図３



【特許請求の範囲】
【請求項１】
耐熱性樹脂製の基材層の内側に積層された金属箔層と、前記金属箔層の内側に積層された熱可塑性樹脂製のシーラント層とを含み、前記金属箔層および前記基材層間に着色接着剤層が設けられた包装材であって、
前記基材層は、ＴＤの熱水収縮率およびＭＤの熱水収縮率が共に２．０％～５．０％であり、
前記基材層は、ＴＤの熱水収縮率およびＭＤの熱水収縮率間の差が１．５％以下であり、
前記基材層は、ＴＤの弾性率およびＭＤの弾性率が共に１．５ＧＰａ～３ＧＰａであり、
前記着色接着剤層は、着色顔料と接着剤とを含む着色接着剤組成物からなり、
前記着色接着剤層は、５ｇ／ｍ^2～１０ｇ／ｍ^{2}の前記着色接着剤組成物であり、
前記着色接着剤層は、０．２５ｇ／ｍ^2～０．４９ｇ／ｍ^{2}の前記着色顔料を含有していることを特徴とする包装材。
【請求項２】
前記着色接着剤層は、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み、
前記主剤としての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であり、
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み、
前記基材層が、数平均分子量１５，０００～３０，０００のポリアミドフィルムによって構成されている請求項１に記載の包装材。
【請求項３】
前記二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂において、主剤としての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ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸とを含み、これらの合計量に対する芳香族ジカルボン酸の含有率が４０モル％～８０モル％である請求項２に記載の包装材。
【請求項４】
前記二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂の硬化膜は、ＪＩＳ　Ｋ７１６２に準拠する引張試験によるヤング率が７０ＭＰａ～４００ＭＰａである請求項２または３に記載の包装材。
【請求項５】
前記金属箔層はその少なくとも一方の面に化成皮膜を有している請求項１～３のいずれか１項に記載の包装材。
【請求項６】
前記基材層の外面にマットコート層が設けられている請求項１～３のいずれか１項に記載の包装材。
【請求項７】
前記基材層は、ＴＤの破断強度およびＭＤの破断強度のうち少なくともいずれか一方が３２０ＭＰａ以上である請求項１～３のいずれか１項に記載の包装材。
【請求項８】
請求項１～３のいずれか１項に記載の包装材に、深絞り成形または張り出し成形による成形部が形成されていることを特徴とする包装容器。
【請求項９】
請求項１～３のいずれか１項に記載の包装材によって構成されていることを特徴とする蓄電デバイス用外装材。

【請求項１０】
蓄電デバイス本体と、
請求項９に記載の外装材とを備え、
前記蓄電デバイス本体部が、前記外装材で外装されていることを特徴とする蓄電デバイス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この発明は、例えばノートパソコン、携帯電話用、車載型（移動型）または定置型の二次電池（リチウムイオン二次電池）等の電池（蓄電デバイス）における外装材としての包装材の他、食品用や医薬品用の包装材、包装容器および蓄電デバイスに関する。
【背景技術】
【０００２】
リチウムイオン二次電池等の電池は、装着対象の電気機器等の機器の外観と色彩を統一させるために、着色することを要求されることが多くなってきている。特に、重厚感、高級感を付与するために、機器を黒色とすることが多く、この場合、電池も黒色にすることが多くなってきている。
【０００３】
この種の機器の包装材としては金属箔の両面に樹脂層を積層した積層体を使用するのが一般的であり、電池を黒色等に着色する場合には、包装材に使用されている樹脂層を着色する手段、基材層の下に印刷層を設ける手段、基材層と金属層との間の接着剤層を着色する手段、基材層が複数層で構成されている場合は層間の接着剤層を着色する手段等の手段がある。
【０００４】
例えば、電池用外装材の基材層（樹脂層）、接着剤層、金属箔層のいずれかの層に識別標識を含んだ層を設けるものがあり、基材層下面側に設けた印刷層や、基材層下面側に設けた接着剤層を着色し、包装材全体を着色するものがある（特許文献１、２参照）。
【０００５】
また、電池用外装材の放熱促進のために金属箔層と外層フィルムとの間に黒体材料層を有するものがある（特許文献３参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】国際公開　ＷＯ　２０１１／０１６５０６　Ａ１号公報
【特許文献２】特開２０１１－０５４５６３号公報
【特許文献３】特開２０１１－０９６５５２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
従来、上述した包装材を黒色に着色する場合はカーボンブラック等の顔料を含む印刷インキによる印刷層を設けることが一般的である。
【０００８】
しかしながら、電池を黒色に着色するために、電池用外装材を構成する外側樹脂層の内面にカーボンブラックを顔料として含む印刷層を設けた場合には次のような課題があった。
【０００９】
すなわち、上記黒色包装材を深絞り成形や張り出し成形により成形体としての成形容器（成形ケース）の形状に成形する際に、カーボンブラック含有印刷層が部分的に割れて剥離してしまい、黒色ではない下地層が露出して視認されることにより、黒色の均一性が損なわれるという課題があった。

【００１０】
このような印刷層の部分的剥離は、電極や電解液を封入した後の黒色包装材のシール時や、黒色包装材で包装された電池が高温多湿等のやや苛酷な環境下で使用された時にも発生する。
【００１１】
また、カーボンブラックを用いた黒色包装材に限らず、他の顔料で着色した包装材においても同様の問題が発生し、良好な着色性を得ることが困難であった。
【００１２】
一方、近年においては、リチウムイオン二次電池等の電池は高容量化が進んできており、電池外装材としての包装材には良好な成形性、耐熱性、耐湿熱性などの特性がさらに要求されるようになってきており、電池外装材の外面側の耐熱性樹脂層（基材層）には、成形時の外力を効率良く分散させることができ、十分な強度を維持することも切望されている。
【００１３】
この発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、成形性、着色性および強度に優れた包装材、およびその包装材を用いた包装容器、蓄電デバイス用外装材および蓄電デバイスを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１４】
上記課題を解決するため、本発明は、以下の手段を備えるものである。
【００１５】
［１］耐熱性樹脂製の基材層の内側に積層された金属箔層と、前記金属箔層の内側に積層された熱可塑性樹脂製のシーラント層とを含み、前記金属箔層および前記基材層間に着色接着剤層が設けられた包装材であって、
前記基材層は、ＴＤの熱水収縮率およびＭＤの熱水収縮率が共に２．０％～５．０％であり、
前記基材層は、ＴＤの熱水収縮率およびＭＤの熱水収縮率間の差が１．５％以下であり、
前記基材層は、ＴＤの弾性率およびＭＤの弾性率が共に１．５ＧＰａ～３ＧＰａであり、
前記着色接着剤層は、着色顔料と接着剤とを含む着色接着剤組成物からなり、
前記着色接着剤層は、５ｇ／ｍ^2～１０ｇ／ｍ^{2}の前記着色接着剤組成物であり、
前記着色接着剤層は、０．２５ｇ／ｍ^2～０．４９ｇ／ｍ^{2}の前記着色顔料を含有していることを特徴とする包装材。
【００１６】
［２］前記着色接着剤層は、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み、
前記主剤としての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であり、
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み、
前記基材層が、数平均分子量１５，０００～３０，０００のポリアミドフィルムによって構成されている前項１に記載の包装材。
【００１７】
［３］前記二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂において、主剤としての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ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸とを含み、これらの合計量に対する芳香族ジカルボン酸の含有率が４０モル％～８０モル％である前項２に記載の包装材。

【００１８】
［４］前記二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂の硬化膜は、ＪＩＳ　Ｋ７１６２に準拠する引張試験によるヤング率が７０ＭＰａ～４００ＭＰａである前項２または３に記載の包装材。
【００１９】
［５］前記金属箔層はその少なくとも一方の面に化成皮膜を有している前項１～４のいずれか１項に記載の包装材。
【００２０】
［６］前記基材層の外面にマットコート層が設けられている前項１～５のいずれか１項に記載の包装材。
【００２１】
［７］前記基材層は、ＴＤの破断強度およびＭＤの破断強度のうち少なくともいずれか一方が３２０ＭＰａ以上である前項１～６のいずれか１項に記載の包装材。
【００２２】
［８］前項１～７のいずれか１項に記載の包装材に、深絞り成形または張り出し成形による成形部が形成されていることを特徴とする包装容器。
【００２３】
［９］前項１～７のいずれか１項に記載の包装材および／または前項８に記載の包装容器によって構成されていることを特徴とする蓄電デバイス用外装材。
【００２４】
［１０］蓄電デバイス本体と、
前項９に記載の外装材とを備え、
前記蓄電デバイス本体部が、前記外装材で外装されていることを特徴とする蓄電デバイス。
【発明の効果】
【００２５】
発明［１］の包装材によれば、着色接着剤層が顔料を含有しているため、良好な着色性を得ることができる。さらに基材層のＴＤおよびＭＤ間の熱水収縮率、弾性率を所定範囲に特定しているため、外圧からの作用を効率良く分散させることができ、十分な強度および優れた成形性を得ることができる。さらに着色接着剤層の塗布量、着色顔料の含有量を所定範囲に特定しているため、全体として均一な着色性を得ることができ、着色顔料の含有に起因する着色接着剤層の脆弱化を防止でき、基材層および金属箔層間の密着性を十分に維持することができる。これにより、シャープな形状で深い成形が可能となり、成形時およびシール時において、または高温多湿の過酷な環境下での使用時において、着色接着剤層が部分的に割れて剥離するような不具合を防止することができる。その上さらに最も過酷な環境試験である温水水没試験においても、基材層が剥離することがなく、基材層の接着性をより一層向上させることができる。
【００２６】
発明［２］の包装材によれば、着色接着剤層は、特定の二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂を含むため、適度な強度および伸び、優れた耐熱性を得ることができるとともに、着色接着剤層の主剤であるポリエステル樹脂は、所定の分子量分布に調整しているため、接着剤塗布適性にも優れている。さらに基材層としてのポリアミドフィルムは、所定の分子量分布に調整しているため、基材層としてのフィルムが破れ難く、良好な突き刺し耐性も得ることができる。
【００２７】
発明［３］の包装材によれば、着色接着剤層に含まれる二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂において、主剤としてのポリエステル樹脂を特定の組成によって構成しているため、より一層密着性に優れ、基材層および金属箔層間の剥離をより確実に防止することができる。
【００２８】

発明［４］の包装材によれば、着色接着剤層に含まれる二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂の硬化膜におけるヤング率を調整しているため、適度な柔軟性と塗膜強度を維持できて、基材層および金属箔層間の剥離をより一層確実に防止することができる。

【００２９】

発明［５］の包装材によれば、金属箔層の表面に化成皮膜を設けているため、金属箔層の腐食を防止できて、包装材全体の耐食性を向上させることができる。

【００３０】

発明［６］の包装材によれば、基材層の表面にマットコート層を設けているため、成形性および耐久性をより一層向上させることができるとともに、マットコート層の存在によって、包装材の外観品質が向上し、包装材同士の密着等の不具合を防止できて、包装製品の取り扱い等を容易に行うことができる。

【００３１】

発明［７］の包装材によれば、破断強度を所定範囲に特定しているため、強度をより一層向上させることができる。

【００３２】

発明［８］の包装容器によれば、上記発明の包装材を利用するものであるため、上記と同様の効果を得ることができる。

【００３３】

発明［９］の蓄電デバイス用外装材によれば、上記発明の包装材および包装容器を利用するものであるため、上記と同様の効果を得ることができる。

【００３４】

発明［１０］の蓄電デバイスによれば、上記発明の外装材を利用するものであるため、上記と同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【００３５】

【図１】図１はこの発明の実施形態である蓄電デバイスを示す側面断面図である。

【図２】図２は実施形態の蓄電デバイスを分解して示す斜視図である。

【図３】図３は実施形態の蓄電デバイス用外装材を模式的に示す概略断面図である。

【図４】図４は樹脂フィルムのけるＭＤおよびＴＤを説明するための模式図である。

【図５】図５は二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂接着剤の硬化膜のＳ－Ｓ曲線図である。

【図６】図６はこの発明の実施例に用いられた包装材サンプルの成形品を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【００３６】

図１この発明の実施形態である蓄電デバイスを示す側面断面図、図２は実施形態の蓄電デバイスを分解して示す斜視図である。

【００３７】

両図に示すように、本実施形態の蓄電デバイスは、ケーシング１１と、ケーシング１１の内部に収容される電気化学素子等の蓄電デバイス本体１０とを備えている。

【００３８】

ケーシング１１は、外装材１によって形成される平面視矩形状のトレイ部材（包装容器）２と、外装材（包装材）１によって形成される平面視矩形状のカバー部材３とによって構成されている。

【００３９】

トレイ部材２は、外装材１を深絞り成形等の手法を用いて成形した成形品によって構成されている。トレイ部材２は、外周縁部を除く中間領域全域が下方に凹陥形成されて、平面視矩形状の凹陥部２１が形成されるとともに、凹陥部２１の開口縁部外周に外方突出状のフランジ部２２が一体に形成されている。

【００４０】

またカバー部材３は、シート状に形成された外装材１によって構成されている。カバー部材３は、外周縁部がトレイ部材２のフランジ部２２に対応するフランジ部３２として構成されている。

【００４１】

トレイ部材２およびカバー部材３としての外装材１は、柔軟性および可撓性を有するラミネートシートないしフィルムである外包ラミネートによって構成されている。

【００４２】

また蓄電デバイス本体１０は、特に限定されるものではないが、電池本体、キャパシタ本体、コンデンサ本体等を例示することができる。蓄電デバイス本体１０は、トレイ部材２の凹陥部２１に対応する形状に形成されている。

【００４３】

そして蓄電デバイス本体１０が、凹陥部２１内に収容された状態で、トレイ部材２に凹陥部２１を被覆するようにカバー部材３が配置されて、トレイ部材２およびカバー部材３のフランジ部２２，３２同士が熱融着されることにより、本実施形態の蓄電デバイスが形成されている。

【００４４】

なお図示は省略するが、タブリードの一端（内端）が蓄電デバイス本体１０に接続されるとともに、他端（外端）が蓄電デバイスの外部に引き出された状態に配置されており、そのタブリードを介して蓄電デバイス本体１０に対し電気の出し入れを行えるようになっている。

【００４５】

図３は本実施形態において外装材１を構成する外包ラミネート材の基本構造を模式的に示す概略断面図である。同図に示すように本実施形態において用いられる外装材（ラミネート材）１は、基材層（耐熱性樹脂層）５１と、基材層５１の一面（内面）に、着色接着剤層または外側接着剤層としての第１接着剤層６１を介して接着される金属箔層（バリア層）５２と、金属箔層５２の一面（内面）に、内側接着剤層としての第２接着剤層６２を介して接着されるシーラント層（熱融着性樹脂層）５３とを備えている。なお金属箔層５２の両面には、化成皮膜６３，６３が形成されるとともに、基材層５１の外面には、マットコート層５０が積層されている。

【００４６】

本実施形態において基材層５１は、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用いられる。中でも、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好ましい。

【００４７】

また、ポリアミドフィルムとしては、６ナイロンフィルム、６，６ナイロンフィルム、ＭＸＤナイロンフィルム等が挙げられる。

【００４８】

基材層５１は、単層で形成されていても良いし、複層で形成されていても良い。複層で形成する場合にはＰＥＴフィルム／ポリアミドフィルムからなる複層構造を例示することができる。

【００４９】

基材層５１として用いられる延伸フィルムの下面、つまり第１接着剤層６１との貼り合せ面には、接着剤６１との接着強度向上させることを目的として、濡れ性を付与する易接着処理を施すことが望ましい。

【００５０】

易接着処理については様々な提案がなされており例えば以下のような処理を挙げることができる。

【００５１】

基材層５１としての延伸フィルムの少なくとも一面を、コロナ処理、プラズマ処理、フレームプラズマ処理、電子線照射、紫外線照射などにより表面を酸化処理するとともに、濡れ性を向上させる。

【００５２】

また次のような易接着処理剤層を形成することにより濡れ性を付与する方法もある。例えば、基材層用の延伸フィルムの表面に、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル酸エステル樹脂、メタアクリル酸エステル樹脂およびポリエチレンイミン樹脂からなる群より選択される１種または２種以上の樹脂の水性エマルジョン（水系エマルジョン）を塗布して乾燥させることによって易接着処理剤層を形成することができる。塗布量（形成量）としては固形成分において０．０１ｇ／ｍ^2～０．５ｇ／ｍ^{2}程度が好ましい。

【００５３】

塗布方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、スプレーコート法、グラビアロールコート法、リバースロールコート法、リップコート法等を挙げることができる。

【００５４】

ここで蓄電デバイス（電池）の高容量化、安全性向上の要求から、蓄電デバイス用外装材の基材層５１には、さらなる高成形性、突き刺し耐性が望まれているが、本発明者による研究によると、後者の性能（突き刺し耐性）を向上させるためには、ポリエステルフィルムよりも、ポリアミドフィルムの方が適しており、さらに好ましくは、以下の物性（１）～（５）を満足するポリアミドフィルムを用いることで、良好な成形性と突き刺し耐性が得られることを究明した。

【００５５】

（１）基材層５１は、ＴＤの熱水収縮率およびＭＤの熱水収縮率を共に２．０％～５．０％に調整する必要があり、好ましくは２．５％～４．５％に調整するのが良い。

【００５６】

ここで図４に示すように「ＭＤ」とは、樹脂フィルムＦの成形方向（樹脂の流れ方向）を言い、「ＴＤ」とは、ＭＤに対し直交する方向を言う。さらに熱水収縮率とは、フィルム（測定対象物）を１００℃の熱水中に５分間浸漬した際の浸漬前後における収縮方向（延伸方向）の寸法変化率である。例えば熱水浸漬前の収縮方向（ＭＤまたはＴＤ）の寸法を「Ｘ」とし、熱水浸漬後の収縮方向（ＭＤまたはＴＤ）の寸法を「Ｙ」としたとき、収縮方向（ＭＤまたはＴＤ）の熱水収縮率（％）は、｛（Ｘ－Ｙ）／Ｘ｝×１００の関係式で求められる。なお本発明において、ポリアミドフィルムの特性値を示す「熱水収縮率」としては、熱水収縮率の平均値（平均熱水収縮率）を採用するのが好ましい。本発明において平均熱水収縮率とは、測定対象となるシート（フィルム）の一方向に対し、両端部２点の熱水収縮率と中央部１点の熱水収縮率との３点の熱水収縮率の平均値である。もっとも本発明において蓄電デバイス本体１０の大きさによっては、ポリアミドフィルムの特性値を示す「熱水収縮率」として、平均値ではない、ある特定の箇所で測定された熱水収縮率（基準位置の熱水吸収率）を採用することも可能である。

【００５７】

（２）基材層５１のＭＤの熱水収縮率およびＴＤの熱水収縮率間の差が１．５％以下に調整する必要があり、好ましくは１．２％以下に調整するのが良い。具体的には、ＭＤの平均熱水収縮率を「ＭＤｚ」、ＴＤの熱水収縮率を「ＴＤｚ」としたとき、｜ＭＤｚ－ＴＤｚ｜≦１．５％の関係式を成立させる必要があり、好ましくは｜ＭＤｚ－ＴＤｚ｜≦１．２％以下に調整するのが良い。

【００５８】

（３）基材層５１のＭＤの弾性率およびＴＤの弾性率を共に１．５ＧＰａ～３ＧＰａに調整する必要があり、好ましくは２．０ＧＰａ～２．５ＧＰａに調整するのが良い。

【００５９】

（４）基材層５１におけるＴＤの破断強度およびＭＤの破断強度のうち少なくともいずれか一方を３２０ＭＰａ以上に調整するのが良く、より好ましくは４００ＭＰａ以下に調

整するのが良い。
【００６０】
（５）基材層５１を構成するポリアミドフィルムとしてのナイロンの数平均分子量を１５，０００～３０，０００に調整するのが良く、より好ましくは２０，０００～２５，０００に調整するのが良い。
【００６１】
ここで本実施形態においてＴＤおよびＭＤの熱水収縮率が２．０％以上であるため、適度な柔軟性を備え、基材層５１として、良好な成形性を確保することができる。また５．０％以下であるため、基材層５１として、過度の柔軟性を回避できて、所望の強度を維持することができる。
【００６２】
さらに本実施形態において、ＴＤおよびＭＤの熱水収縮率の差が上記の特定範囲内に調整されているため、外圧からの力を効率良く分散させることが可能となり、基材層５１として、所望の強度を確実に維持することができる。
【００６３】
さらにＴＤおよびＭＤの弾性率が上記の特定範囲内に調整されているため、基材層５１として、適度な柔軟性と強度をより確実に維持することができる。
【００６４】
またＴＤおよびＭＤの破断強度が上記の特定範囲内に調整される場合には、基材層５１として、所望の強度をより一層確実に得ることができる。
【００６５】
このように基材層５１に上記の特性を備えたポリアミドフィルムを採用することによって、成形性が良く、十分な突き刺し耐性に優れた外装材１を得ることができる。
【００６６】
また基材層５１としてのナイロンの数平均分子量が１５，０００以上の場合、基材層５１が破れ難くなり、さらに分子量が３０，０００以下の場合、基材層５１の柔軟性を維持できて、割れ難くなる。
【００６７】
また本実施形態においては、基材層５１としてのポリアミドフィルムの相対粘度を２．９～３．１に調整するのが好ましい。すなわち相対粘度が上記特定の範囲に調整されている場合には、基材層５１として強度と柔軟性をより効果的に付与でき、外装材１として成形性が良く、突き刺し耐性が高いものを確実に得ることができる。
【００６８】
ここで本実施形態においては、外装材１の突き刺し強度は、２２Ｎ～３０Ｎの範囲が好適であり、より好ましくは２４Ｎ～３０Ｎであり、より一層好ましくは２６Ｎ～３０Ｎである。
【００６９】
また本実施形態においては、基材層５１としての（ポリアミドフィルム）の厚さを９μｍ～５０μｍに調整するのが良く、より好ましくは１２μｍ～３０μｍに調整するのが良い。
【００７０】
ここで本実施形態のポリアミドフィルムにおける熱水収縮率の分布について説明する。まず正方形のポリアミドフィルムにおいて、縦方向（ＭＤ）の両辺および中心線の３箇所での熱水収縮率をＭＤの３点の定点熱水収縮率とし、横方向（ＴＤ）の両辺および中心線の３箇所での熱水収縮率をＴＤの３点の定点熱水収縮率としたとき、ＭＤの３点の定点熱水吸収率とＴＤの３点の定点熱水吸収率との計６点の定点熱水収縮率のうち、最大の定点熱水収縮率と、最小の定点熱水収縮率との差が２．５以下に調整されたフィルムを用いるのが好ましい。
【００７１】
なお上記ＭＤの３点の定点熱水収縮率の平均値がＭＤの平均熱水収縮率に相当し、上記

ＴＤの３点の熱水収縮率の平均値がＴＤの平均熱水収縮率に相当する。

【００７２】

ここで図４の破線で示す３つの領域は、ポリアミドフィルム（基材層５１）のうちすべて同じサイズの正方形の領域であり、この正方形の領域が上記の熱水収縮率の分布条件を満足する場合には、基材層５１の全域にわたって柔軟性の偏りが抑制されるため、外部応力が加わったとしても基材層５１全体に分散されて破れ難くなり、強度を確実に向上させることができる。

【００７３】

本実施形態において、基材層５１は、ポリアミドフィルムによって形成するものであるが、既述した通りその基材層５１に他の層を積層しても良い。

【００７４】

なお基材層５１は、シーラント層５３を構成する全ての樹脂に対し１０℃以上融点が高い樹脂を採用するのが良く、より好ましくは２０℃以上高い樹脂を採用するのが良い。すなわちこの構成を採用する場合には、シーラント層５３を熱融着する際に、基材層５１に対し熱による悪影響を回避することができる。

【００７５】

本実施形態において第１接着剤層（着色接着剤層）６１は、金属箔層５２と基材層６１との接合を担うとともに外装材１の外面側に色（無彩色を含む）を付与する層であり、着色顔料と特定の接着剤（接着剤成分）とを含む着色接着剤組成物によって構成されている。

【００７６】

着色顔料としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、縮合多環系顔料、無機系顔料等を好適に使用することができる。また、黒色顔料としてはカーボンブラックを推奨できる。

【００７７】

着色顔料としては平均粒径が０．１μｍ～５μｍのものを使用することが好ましく、特に好ましい平均粒径は０．５～２．５μｍである。

【００７８】

顔料分散に際しては顔料分散機を用いることで顔料分散することが好ましく、顔料分散に際しては界面活性剤等の顔料分散剤を使用することもできる。

【００７９】

第１接着剤層６１の接着剤成分は、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によって構成されている。本発明においては、上記二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂の主剤であるポリエステル樹脂の分子量を規定するとともに、硬化剤である多官能イソシアネート化合物の種類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、外装材１の成形時に深い成形を行った時の層間剥離を抑制することができる。

【００８０】

主剤としての上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、好ましい材料および組成は以下のとおりである。

【００８１】

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ことが好ましい。また、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ので偶数のメチレンを有する脂肪族ジカルボン酸を用いることが好ましい。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）を例示することができる。

【００８２】

芳香族ジカルボン酸としては、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。
【００８３】
　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モル％～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モル％～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、成形品の側壁の高いケースへの成形が可能であり、かつ金属箔層５２と基材層５１との間の層間剥離を抑制できる外装材（包装材）１となる。
【００８４】
　ここで、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易くなるので、層間剥離が発生するおそれがある。
【００８５】
　一方、芳香族ジカルボン酸の含有率が８０モル％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モル％～７０モル％である。
【００８６】
　接着剤成分の主剤としての上記ポリエステル樹脂におけるジアルコールとしては、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－ヘキサンジオール、オクタンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオールを例示することができる。
【００８７】
　上記ポリエステル樹脂の分子量において、数平均分子量（Ｍｎ）を８，０００～２５，０００、重量平均分子量（Ｍｗ）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（Ｍｗ／Ｍｎ）を１．３～２．５とするのが好ましい。数平均分子量（Ｍｎ）が８，０００以上であり、重量平均分子量（Ｍｗ）が１５，０００以上である場合には、適性な塗膜強度と耐熱性を得ることができ、数平均分子量（Ｍｎ）が２５，０００以下であり、重量平均分子量（Ｍｗ）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を得ることができる。
【００８８】
　また、これの比率（Ｍｗ／Ｍｎ）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）とのバランスを保つことができる。
【００８９】
　上記ポリエステル樹脂において特に好ましい数平均分子量（Ｍｎ）は１０，０００～２３，０００であり、特に好ましい重量平均分子量（Ｍｗ）は２０，０００～４０，０００であり、特に好ましい（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．５～２．３である。
【００９０】
　さらに上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。すなわち、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１．０１～１０となるように連結したもの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）の変更を挙げることができる。
【００９１】
　さらに本実施形態においては、接着剤成分における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。
【００９２】

接着剤成分の上記硬化剤である多官能イソシアネート化合物としては、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することができる。具体的には、脂肪族系のヘキサメチレンジイソシアネート（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を例示することができる。

【００９３】

変性手段としては、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を例示でき、これらの中から１種または２種以上を混合して用いることもできる。しかしながら、硬化後の接着強度を増大させて基材層５１の剥離防止効果を得るために、芳香族系イソシアネート化合物を５０モル％以上含有しているのが好ましい。より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。

【００９４】

接着剤成分の上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モル～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に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。

【００９５】

上記二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂は、反応後の硬化膜が以下の物性を有していることが好ましい。

【００９６】

上記硬化膜は、密閉用包装材の良好な成形性と層間の接合強度とを確保するために、引張試験（ＪＩＳ　Ｋ７１６２）によるヤング率が７０ＭＰａ～４００ＭＰａであることが好ましい。特に好ましいヤング率は１００ＭＰａ～３００ＭＰａである。

【００９７】

また破断強度が２０ＭＰａ～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３０ＭＰａ～５０ＭＰａであり、特に好ましい破断伸びは１００％～３００％である。

【００９８】

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５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は歪み量が大き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。

【００９９】

上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、必要と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、溶媒およびウレタン化反応触媒、接着力向上の為の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溶液とし、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。

【０１００】
第１接着剤層６１を構成する上記着色接着剤組成物における成分の好ましい条件（１）（２）は以下のとおりである。なお、以下に記載する含有率には溶媒を含まない固形成分の割合である。
【０１０１】
（１）第１接着剤層６１としての着色接着剤組成物の塗布量（存在量）が５ｇ／ｍ^2～１０ｇ／ｍ^{2}である。
【０１０２】
（２）第１接着剤層６１は、０．２５ｇ／ｍ^2～０．４９ｇ／ｍ^{2}の着色顔料を含有している。
【０１０３】
上記（１）（２）を基に、第１接着剤層６１に含まれる着色顔料の含有率は、２質量％以上、５質量％未満の範囲が好ましい。
【０１０４】
着色顔料の含有率が５質量％以上になると、視覚効果は期待できなくなり、むしろ温水水没試験での剥離が発生しやすくなる場合がある。着色顔料の含有率が２質量％未満であると、遮蔽効果が乏しくなり、視覚効果が不十分となり、外観上の問題となる場合がある。
【０１０５】
よって、本願の第１接着剤層に含まれる着色顔料の含有率の範囲は、２質量％以上、５質量％未満である。さらに好ましい着色顔料の含有率は、２．５質量％以上、４．５質量％以下である。
【０１０６】
この着色顔料は、その含有量が０．２５ｇ／ｍ^{2}未満の場合、遮蔽性効果、視覚効果が不足し、意匠性の点で問題となる場合があり、好ましくない。また着色顔料の含有量が、０．４９ｇ／ｍ^{2}を超えると、視覚効果の向上はほとんど無くなり、むしろ後述する温水水没試験での剥離が発生しやすくなる場合がある。よって、本願の第１接着剤層６１に含まれる着色顔料の有効な含有量範囲は、０．２５ｇ／ｍ^2～０．４９ｇ／ｍ^{2}の範囲であり、より好ましい着色顔料の含有量は、０．２５ｇ／ｍ^2～０．４５ｇ／ｍ^{2}の範囲である。
【０１０７】
上記の着色顔料の含有率（濃度）範囲は、電池包材成形後に、最も厳しい環境試験として、４５℃温水水没試験を実施される場合は必須の条件であり、着色顔料の含有量が０．４９ｇ／ｍ^{2}を超えると、第１接着剤層６１が硬く、脆くなり、金属箔層５２に対する接着力が低下し温水水没試験で基材層（耐熱性樹脂層）５１が剥離する原因となる。
【０１０８】
また電池包材成形後の一般的な環境試験（７０℃×９０％ＲＨの高温高湿保存試験）では、着色顔料の含有量が、０．４９ｇ／ｍ^{2}以下であれば、保存試験中に基材層（耐熱性樹脂層）５１が剥離することは無く、使用可能である。
【０１０９】
なお着色顔料の含有量が、０．４９ｇ／ｍ^{2}を超える場合には高温高湿保存試験中に基材層５１の剥離が発生する可能性が高まるので好ましくない。
【０１１０】
第１接着剤層（着色接着剤組成物）６１の塗布量が、５ｇ／ｍ^{2}未満の場合、着色顔料の含有量が少なくなり、既述した通り金属箔層を隠蔽する効果が小さくなり、さらに金属光沢が視認されて重厚感が損なわれるおそれがある。
【０１１１】
また、第１接着剤層６１の塗布量が１０ｇ／ｍ^{2}を超えると加工性が著しく悪くなり、コストアップにつながる。着色接着剤組成物の好ましい塗布量は６ｇ／ｍ^2～１０ｇ／ｍ^{2}である。

【０１１２】
着色接着剤組成物は、着色顔料および上述した方法で調製した二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂を含む接着剤（溶媒、各種添加剤を含む）を所定割合で配合して調製される。
【０１１３】
また金属箔層５２と基材層５１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５２の上面（外面）または基材層５１の下面（内面）、あるいはこれらの両方の面に調製した上記着色接着剤組成物を塗布し、溶媒を蒸発させて乾燥皮膜とした後に金属箔層５２と基材層５１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５２と基材層５１とが第１接着剤層６１を介して接合される。なお、着色接着剤組成物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することができる。
【０１１４】
本実施形態において金属箔層５２は、酸素や水分の侵入を阻止するガスバリア性の役割を担うものである。
【０１１５】
金属箔層５２としては、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス箔等が挙げられ、中でもアルミニウム箔を好適に用いることができる。特に０．７質量％～１．７質量％のＦｅを含有するＡｌ－Ｆｅ系合金箔を用いる場合には、優れた強度と展延性を有し、良好な成形性を得ることができる。
【０１１６】
金属箔層５２の厚さは、２０μｍ～１００μｍに設定するのが良く、より好ましくは２５μｍ～６０μｍに設定するのが良い。すなわち厚さが２０μｍ以上であることで金属箔を製造する際の圧延時のピンホール発生を防止できるとともに、１００μｍ以下であることで張り出し成形時や絞り成形時の応力を小さくできて成形性を向上させることができる。
【０１１７】
本発明の外装材（包装材）においては、金属箔層５２の表面に耐食性の高い化成皮膜６３を形成することにより、金属箔層５２における耐食性の向上を図ることができる。
【０１１８】
化成処理としては、クロメート処理や、ジルコニウム化合物を用いたノンクロム型化成処理等がある。
【０１１９】
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に乾燥させる。
【０１２０】
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
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
化成皮膜６３のクロム付着量は、０．１ｍｇ／ｍ^2～５０ｍｇ／ｍ^{2}に設定するのが良く、より好ましくは２ｍｇ／ｍ^2～２０ｍｇ／ｍ^{2}に設定するのが良い。
【０１２１】
なお、化成皮膜６３は、金属箔層５２のどちらか一方の面に施す場合も含まれている。
【０１２２】
シーラント層（熱融着性樹脂層、熱可塑性樹脂層）５３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、外装材１にヒートシール性を付与する役割を担うものである。

【０１２３】

シーラント層５３としては、熱融着性樹脂未延伸フィルム層であるのが好ましい。この熱融着性樹脂未延伸フィルムとしては、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種の熱融着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。

【０１２４】

シーラント層５３の厚さは２０μｍ～８０μｍに設定するのが良く、より好ましくは２５μｍ～５０μｍに設定するのが良い。すなわちこの厚さを２０μｍ以上とすることでピンホールの発生を十分に防止できるとともに、８０μｍ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ることができる。

【０１２５】

なおシーラント層５３は、単層であってもよいし、複層であってもよい。複層とする場合には、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することができる。

【０１２６】

第２接着剤層（非着色接着剤層）６２としては、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を例示することができる。

【０１２７】

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、外装材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。

【０１２８】

金属箔層５２とシーラント層５３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５２と基材層５１との貼り合わせと同様に、第２接着剤層６２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することができる。

【０１２９】

マットコート層５０は基材層５１の外面に積層され、外装材１の表面に良好な滑り性を付与して成形性を向上させる層である。

【０１３０】

マットコート層５０は、バインダー樹脂と固体微粒子（ワックス、樹脂ビーズ、無機微粒子）を含む。上記ワックスの平均粒径は５μｍ～２０μｍであり、前記樹脂ビーズの平均粒径は１μｍ～１０μｍであり、上記無機微粒子の平均粒径は１μｍ～１０μｍであり、各固体微粒子がそれぞれ１質量％～２０質量％含有されており、マットコート層５０に含まれるワックス、樹脂ビーズ、無機微粒子等の固体微粒子の合計含有率が３０質量％以上、５０質量％以下であるのが好ましい。

【０１３１】

上記バインダー樹脂としては、主剤ポリオールと硬化剤多官能イソシアネートによる樹脂が好ましく、アクリルポリオール樹脂、ウレタンポリオール樹脂、ポリオレフィンポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、フェノキシ系樹脂、テトラフルオロオレフィンとカルボン酸ビニルエステルの共重合体、テトラフルオロオレフィンとアルキルビニルエーテルの共重合体から選ばれた少なくとも１種が例示される。

【０１３２】

バインダー樹脂としては、耐熱性、耐薬品性に優れる点で、テトラフルオロエチレンをベースにしたフッ素系樹脂を用いるのが好ましい。

【０１３３】

上記ワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリテトラ

フルオロエチレンワックス等から選ばれた少なくとも１種を例示することができる。
【０１３４】
このワックスとしては、平均粒径が５μｍ～２０μｍのものを用いるのが良く、より好ましくは６μｍ～１８μｍのものを用いるのが良い。ワックスの含有率は１質量％～１０質量％に設定するのが良く、より好ましくは２質量％～８質量％に設定するのが良い。
【０１３５】
また上記樹脂ビーズとしては、アクリル樹脂ビーズ、ウレタン樹脂ビーズ、ポリエチレン樹脂ビーズ、ポリスチレン樹脂ビーズ、シリコーン樹脂ビーズ、フッ素樹脂ビーズ等から選ばれた少なくとも１種が挙げられる。樹脂ビーズとしては、平均粒径が１μｍ～１０μｍのものを使用するのが良く、より好ましくは２μｍ～８μｍのものを使用するのが良い。さらに樹脂ビーズの含有率は１質量％～２０質量％に設定するのが良く、より好ましくは３質量％～１７質量％に設定するのが良い。
【０１３６】
上記前記無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、カオリン、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸カルシウム等から選ばれた少なくとも１種を例示することができる。無機微粒子としては、平均粒径が１μｍ～１０μｍのものを使用するのが良く、より好ましくは１μｍ～５μｍのものを使用するのが良い。さらに無機微粒子の含有率は、２０質量％～４０質量％に設定するのが良く、より好ましくは２５質量％～３５質量％に設定するのが良い。
【０１３７】
マットコート層５０の形成方法は、上述した固体微粒子と耐熱性樹脂とを含むマットコート組成物を基材層５１の表面に塗布して硬化させることにより行う。
【０１３８】
マットコート層５０は、厚さを０．５μｍ～５μｍに設定するのが良く、より好ましくは１μｍ～３μｍに設定するのが良い。すなわちマットコート層５０が薄過ぎる場合には、滑り性向上の効果が少なくなり、厚過ぎる場合には、コストアップとなり、好ましくない。
【０１３９】
マットコート層５０を形成する工程の時期は限定されないが、金属箔層５２に第１接着剤層６１を介して基材層５１を貼り合わせる工程に続いて行うことが好ましい。なお基材層５１に無延伸ポリプロピレン（ＣＰＰ）フィルムを貼り合わせて、マットコート層５０を形成するようにしても良い。
【０１４０】
なお、上記実施形態においては、本発明の密閉用包装材を、電池等の蓄電デバイス用の外装材として利用する場合を例に挙げて説明したが、それだけに限られず、本発明の包装材は、食品や医薬品等の収容物を密封、密閉するための包装材として用いることも可能である。
【０１４１】
また上記実施形態においては、カバー部材３として、シート状の外装材（包装材）１を使用する場合について説明したが、それだけに限られず、本発明においては、カバー部材３に成形加工を施すようにしても良い。例えばカバー部材を、中央部が上方に凹陥形成（膨出形成）された断面ハット状の成形品によって構成し、そのハット状のカバー部材を、上記のようなトレイ部材にその上方から覆うように外周縁部を接合一体化するようにしても良い。さらに本発明においては、成形されていない２枚のシート状の外装材（包装材）１を蓄電デバイス本体を挟み込むように重ね合わせて、その外周縁部を熱融着することによって、ケーシングを形成するようにしても良い。
【０１４２】
また上記実施形態においては、ケーシングを形成するのに、２枚の外装材（外包ラミネート材）を用いる場合を例に挙げて説明しているが、それだけに限られず、本発明において、ケーシングを形成する外装材の枚数は限定されず、１枚であっても、３枚以上であっ

ても良い。

【０１４３】

また言うまでもなく、本発明の包装材においては、好適要件としてのマットコート層５０、化成皮膜層６３等を必ずしも設ける必要はない。

【実施例】

【０１４４】

次に、本発明の要旨を含む実施例およびその効果を導出するための比較例について説明する。言うまでもなく、本発明は以下の実施例のものに限定されるものではない。

【０１４５】

以下の実施例１～８および比較例１～９において、図３に示した積層構造の外装材（包装材）を作製した。表１に示すように実施例および比較例においては、基材層としてのポリアミドフィルムと、第１接着剤層（着色用接着剤層）との構成が異なるのみで、その他の構成は共通である。

【０１４６】

【表１】

	基材層（ポリアミドフィルム）									第１接着剤層（着色接着剤層）				
	厚さ（μm）	熱水収縮率（%）			弾性率(GPa)		破断強度（MPａ）		数平均分子量	顔料濃度（質量%）	塗布量（g/m^2）	顔料塗布量（g/m^2）	数平均分子量Mn	重量平均分子量Mw	Mw/Mn
		TD	MD	TD-MD	TD	MD	TD	MD							
実施例1	25	2.7	2.0	0.7	1.7	2.7	361	280	25000	3.9	6.8	0.27	12000	20500	1.7
実施例２	20	4.3	3.4	0.9	2.3	2.5	345	282	30000	4.8	7.5	0.36	22000	36000	1.6
実施例３	20	3.7	3.0	0.7	1.9	2.5	372	305	23000	2.8	9.5	0.27	12000	20500	1.7
実施例４	20	4.2	3.8	0.4	2.0	2.7	333	297	16000	4.3	6.0	0.26	12000	20500	1.7
実施例５	15	3.5	2.5	1.0	2.1	2.3	380	329	21000	4.5	5.5	0.25	10000	20000	2.0
実施例６	15	4.6	3.4	1.2	2.0	2.2	329	315	20000	4.9	8.5	0.42	24000	35000	1.5
実施例７	15	3.2	2.6	0.6	1.9	2.2	372	313	22000	3.5	8.0	0.28	12000	20500	1.7
実施例８	15	4.6	3.4	1.2	2.0	2.2	329	315	20000	3.0	9.0	0.27	12000	20500	1.7
比較例１	15	4.6	2.6	2.0	1.9	2.2	323	296	21000	1.7	13.0	0.22	12000	20500	1.7
比較例２	15	3.8	2.1	1.7	1.5	2.0	303	281	18000	1.5	9.0	0.14	12000	20500	1.7
比較例３	15	4.6	2.6	2.0	1.9	2.2	323	296	21000	6.0	7.7	0.46	12000	20500	1.7
比較例４	15	4.6	2.6	2.0	1.9	2.2	323	296	21000	9.0	5.8	0.52	12000	20500	1.7
比較例５	15	4.6	2.6	2.0	1.9	2.2	323	296	21000	15.0	6.0	0.90	12000	20500	1.7
比較例６	15	3.3	1.7	1.6	1.8	2.1	350	300	22000	4.5	5.5	0.25	10000	20000	2.0
比較例７	15	3.5	2.8	0.7	1.1	1.8	320	273	23000	4.5	5.5	0.25	10000	20000	2.0
比較例８	15	4.7	3.2	1.5	2.7	3.2	395	325	35000	4.5	5.5	0.25	10000	20000	2.0
比較例９	15	3.2	2.9	0.3	1.9	2.4	301	296	11000	4.5	5.5	0.25	10000	20000	2.0

【０１４７】

＜実施例１＞

金属箔層として、厚さ３５μｍのＪＩＳ　Ｈ４１６０　Ａ８０７９からなるアルミニウム箔を準備した。さらにこのアルミニウム箔の両面には、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、１５０℃で乾燥を行って化成皮膜を形成した。この化成皮膜によるクロム付着量は１０ｍｇ／ｍ^{2}である。

【０１４８】

基材層として、厚さ１５～２５μｍの二軸延伸ナイロン（ＯＮＹ）フィルムを準備した。このフィルムにおける第１接着剤層との貼り合わせ面（下面）には、コロナ処理を施し

た。
【０１４９】
基材層としての二軸延伸ナイロンフィルムは、ＴＤ熱水収縮率が２．７％、ＭＤ熱水収縮率が２．０％、ＴＤおよびＭＤ間の熱水収縮率の差（ＴＤ－ＭＤ）が０．７％であり、ＴＤ弾性率が１．７ＧＰａ、ＭＤ弾性率が２．７ＧＰａであり、ＴＤ破断強度が３６１ＭＰａ、ＭＤ破断強度が２８０ＭＰａであり、ポリアミドの数平均分子量が２５，０００である。
【０１５０】
第１接着剤層を構成する着色接着剤組成物は、接着剤成分として二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂を用い、着色顔料としてカーボンブラックを用いて以下の方法で調製した。
【０１５１】
まず、二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂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。この主剤は、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℃で溶融し、撹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は、数平均分子量（Ｍｎ）１２，０００、重量平均分子量（Ｍｗ）２０，５００、これらの比率（Ｍｗ／Ｍｎ）１．７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質量部を加えて流動場のポリエステルポリオール樹脂溶液とした。また、水酸基価は２．２ｍｇＫＯＨ／ｇ（溶液値）であった。
【０１５２】
次に、上記のポリエステルポリオール樹脂溶液１００質量部、酢酸エチル６４．４質量部に平均粒子径１．０μｍの所要量のカーボンブラックを配合し、顔料分散機を使用しカーボンブラック顔料を分散して、着色顔料入り主剤を得た。そして、上記着色顔料入り主剤１００質量部に対して、硬化剤として芳香族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）（芳香族系）とトリメチロールプロパンとのアダクト体（ＮＣＯ％１３．０％、固形分７５％）７．１質量部を配合し、さらに酢酸エチルを３４．１質量部配合して良く撹拌することによって着色接着剤組成物を得た。この着色接着剤組成物において、イソシアネート官能基（－ＮＣＯ）とポリエステルポリオール水酸基（－ＯＨ）のモル比（－ＮＣＯ）／（－ＯＨ）は１０である。表１に示すようにこの着色接着剤組成物における顔料濃度（顔料の含有率）は、３．９質量％である。
【０１５３】
上記二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂接着剤の硬化膜、すなわち、第１接着剤層の組成から着色顔料を除外した組成の硬化膜を作製して物性を評価した。具体的には二液硬化型ポリエステルウレタン樹脂接着剤を、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。
【０１５４】
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い、ヤング率、破断強度および破断伸びを測定したところ、ヤング率が１４０ＭＰａ、破断強度が４８ＭＰａ、破断伸びが２１７％であった。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５に示したパターンＡであった。
【０１５５】
一方、第２接着剤層としてポリアクリル接着剤を準備し、シーラント層として厚さ３０μｍの未延伸ポリプロピレンフィルムを準備した。
【０１５６】
またマットコート層として、耐熱性樹脂としてフルオロエチレンビニルエステルを７０

質量部と、無機微粒子として硫酸バリウム１０質量部、粉状シリカ１０質量部、ワックスとしてポリテトラフルオロエチレンワックス５質量部、樹脂ビーズとしてポリエチレン樹脂ビーズ５資料部とを混合してマットコート層用組成物を準備した。

【０１５７】

両面に化成皮膜を形成した上記金属箔層用のアルミニウム箔の一方の面（外面）に、所定量の上記着色接着剤組成物を塗布して乾燥させて第１接着剤層を形成した。着色接着剤組成物の塗布量、数平均分子量Ｍｎ、重量平均分子量Ｍｗ、Ｍｗ／Ｍｎおよびカーボンブラックの含有量（塗布量）は表１に示す通りである。そして上記第１接着剤層上に上記基材層用のフィルムを貼り合わせて基材層を積層した。

【０１５８】

次いで、金属箔層の他方の面（下面）に、第２接着剤層としての上記ポリアクリル接着剤を塗布し、その外面にシーラント層としての上記ポリプロピレンフィルムを貼り合わせた。

【０１５９】

さらに基材層の外面に、上記マットコート層用組成物を乾燥後の厚みが２μｍとなるように塗布した。

【０１６０】

こうして貼り合わせた積層体を４０℃環境下で５日間放置エージングすることによって、実施例１の装材（蓄電デバイス用外装材）を得た。

【０１６１】

＜実施例２～８および比較例１～９＞

表１に示すように基材層において、厚さ、熱水収縮率、弾性率、破断強度および数平均分子量を調整し、第１接着剤層において、顔料濃度（カーボンブラック濃度）、着色接着剤組成物塗布量、顔料塗布量（含有量）、数平均分子量Ｍｎ、重量平均分子量Ｍｗ、Ｍｗ／Ｍｎを調整し、それ以外は上記実施例１と同様にして、実施例２～８および比較例１～９の包装材を得た。

【０１６２】

ただし実施例６の包装材サンプルにおいては、ポリアミドフィルム（基材層）のコロナ処理面に、ウレタン樹脂による易接着処理剤層（０．２ｇ／ｍ^2）を設けた。

【０１６３】

＜評価試験＞

（１）隠蔽性（遮蔽性）の評価

実施例および比較例の各包装材を、基材層側（外面側）から目視観察して、金属箔層の隠蔽性を確認した。そして遮蔽性が有るものを「〇」、遮蔽性がないものを「×」と評価した。こうして得られた評価結果を表２に示す。

【０１６４】

【表２】

	性能評価結果							
	遮蔽性	成形性	突き刺し強度（N）		40°C温水浸漬直後のONY/Alﾗﾐﾈｰﾄ強度(N/15mm)	剥離の有無		加工性
						高温高湿試験	温水水没試験	
実施例1	○	◎	29.2	◎	3.6	◎	◎	○
実施例２	○	◎	27.1	◎	2.8	◎	○	○
実施例３	○	◎	26.3	◎	3.8	◎	◎	○
実施例４	○	◎	25.9	○	4.0	◎	◎	○
実施例５	○	◎	25.1	○	4.2	◎	◎	○
実施例６	○	◎	24.3	○	2.5	◎	○	○
実施例７	○	◎	25.6	○	3.3	◎	◎	○
実施例８	○	◎	24.3	○	3.8	◎	◎	○
比較例１	×	×	21.3	×	4.5	◎	◎	×
比較例２	×	×	18.2	×	4.8	◎	◎	○
比較例３	○	×	20.6	×	1.7	○	△	○
比較例４	○	×	20.6	×	1.5	×	×	○
比較例５	○	×	20.6	×	0.6	×	×	○
比較例６	○	×	19.8	×	4.2	◎	◎	○
比較例７	○	×	18.4	×	4.2	◎	◎	○
比較例８	○	×	23.5	△	4.2	◎	◎	○
比較例９	○	×	20.3	×	4.2	◎	◎	○

【０１６５】

（２）成形性の評価

パンチ形状：３３ｍｍ×５４ｍｍ、パンチのコーナーＲ：２ｍｍ、パンチ肩Ｒ：１．３ｍｍ、ダイス形状のダイス肩Ｒ：１ｍｍの金型を設置した株式会社アマダ製のプレス機を準備した。

【０１６６】

そして実施例および比較例の各包装材を、１００ｍｍ×１２５ｍｍのブランク形状にサンプリングし、各サンプルに対し、上記プレス機を用いて、深絞り成形を行って成形品サンプルを作製した。

【０１６７】

この深絞り成形によって得られた各成形品におけるコーナー部のピンホールおよび割れの有無を確認し、ピンホールおよび割れが発生しない「最大成形深さ（ｍｍ）」を調べ、下記判定基準に基づいて評価した。なお、評価するに際してクラックやピンホールの有無は、暗室にて光透過法で調べた。以下に説明する評価基準の「◎」「○」「×」のうち、「◎」「○」が合格、「×」が不合格である。その結果を表２に示す。

【０１６８】

◎：成形深さ６ｍｍ以上でクラックやピンホール無し

○：成形深さ５ｍｍ以上、６ｍｍ未満でクラックやピンホール無し

×：成形深さ５ｍｍ未満でクラックやピンホール有り

（３）基材層の剥離に関する評価

（３－１）剥離強度

実施例および比較例の各包装材を所定サイズにサンプリングして、上記と同様に各サンプルに対し深絞り成形を行って、図６に示すように３３ｍｍ×５４ｍｍ×４．５ｍｍの凹陥部（凸部）２１を有し、かつ凸部外周にフラットなフランジ部２２を有する成形品としての成形ケース（上下反転のトレイ状部材）２を作製した。さらにその成形品２の凸部の天壁（天面）２５を押し潰すように凹変形させた後、その潰した成形品２を４０℃の温水中に水没させるように１週間浸漬した。こうして１週間浸漬した成形品を水中から取り出して、取り出し直後の成形品を水が付着した状態のまま、基材層および金属箔層間のラミネート強度（ＯＮＹ／Ａｌラミネート強度［Ｎ／１５ｍｍ］）を測定した。その結果を表２に示す。

【０１６９】

（３－２）剥離の有無

上記「（３－１）剥離強度」と同様に、成形品としての成形ケース２を作製した。さらにその成形品２の凸部の天壁（天面）２５を押し潰すように凹変形させた後、以下の高温高湿試験と、温水水没試験を行い、試験後の基材層の剥離の有無を目視観察した。

【０１７０】

高温高湿試験では、天面２５を潰した成形品２を温度７０℃、湿度９０％の雰囲気中に２週間保管して、基材層の剥離の有無を確認した。また、温水水没試験では、潰した成形品２を４５℃の温水中に水没させて２週間保管した。

【０１７１】

両試験ともに、各実施例毎におよび各比較例毎に３０個ずつ成形品２を目視観察し、基材層が金属箔層から剥離した成形品２の数に基づいて以下の基準で判定した。なお以下の判定基準の「◎」「○」「△」「×」のうち、「◎」「〇」「△」が合格、「×」が不合格である。その結果を表２に示す。

【０１７２】

◎：剥離したものが３０個中、０個

○：剥離したものが３０個中、１個または２個

△：剥離したものが３０個中、３個～５個

×：剥離したものが３０個中、６個～３０個

（４）加工性の評価

実施例および比較例の各包装材を作製するに際して、第１接着剤層（着色接着剤組成物）を塗布した後の乾燥時間を測定した。この際、実施例５の乾燥時間を基準時間とし、乾燥時間が基準時間よりも１５％以上遅いものを「×：不合格」、それ以外を「〇：合格」と評価した。その結果を表２に示す。

【０１７３】

（５）突き刺し強度の測定（突き刺し耐性の評価）

突き刺し強さ（突き刺し強度）は、ＪＩＳ（日本産業規格） Ｚ１７０７：２０１９に準拠して測定した。突き刺し強さ試験は、次の手順（５－１）～（５－３）によって測定したものである。

【０１７４】

（５－１）各実施例および各比較例の包装材から得られた試験片をジグで固定し、直径１．０ｍｍ、先端形状半径０．５ｍｍの半円形の針を試験速度５０±５ｍｍ／ｍｉｎで突き刺し、針が貫通するまでの最大力（Ｎ）を測定する。

【０１７５】

（５－２）試験片の数は、各実施例および各比較例においてそれぞれ５個以上とし、試験片 の全幅にわたって平均するように採取する。

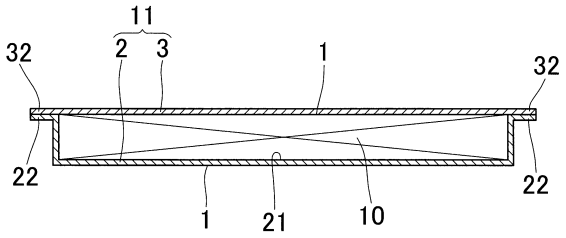
【０１７６】

（５－３）試験結果がフィルムのいずれかの面から貫通するかに依存する場合は、それぞれの面について実施する。測定値（報告数値）は，小数点以下１桁とする。その結果を表２に示す。

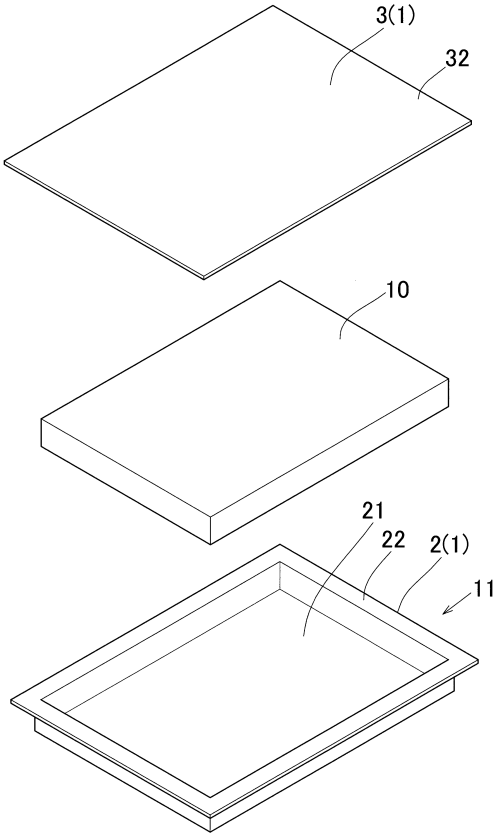
【０１７７】
　また得られた測定値を、以下の基準で評価した。なお判定基準の「◎」「○」「△」「×」のうち、「◎」「〇」「△」が合格、「×」が不合格と判定した。その結果を表２に示す。
【０１７８】
　◎：測定値が２６Ｎ以上～３０Ｎ以下
　〇：測定値が２４Ｎ以上～２６Ｎ未満
　△：測定値が２２Ｎ以上～２４Ｎ未満
　×：測定値が２２Ｎ未満
　＜総合評価＞
　以上の評価結果から明らかなように、本発明に関連した実施例の包装材（外装材）は、遮蔽性、成形性、耐剥離性、加工性および突き刺し耐性のいずれにも優れた評価が得られた。これに対し本発明の要旨を逸脱する比較例の包装材は、実施例の包装材と比較して、いずれかの評価に劣っていた。
【０１７９】
　特に「（３）基材層の剥離に関する評価」から以下の事項が明らかである。すなわち包装材において、熱水収縮率ＴＤ／ＭＤ≦１．５の基材層(ポリアミドフィルム)を使用しても、成形後の基材層には残留応力が残り、成形寸法により成形歪が大きくなる部分（ＭＤ方向又はＴＤ方向）では高温高湿、温水浸漬環境において基材層のデラミネーションが発生する可能性がある。これに対し実施例の包装材では、着色接着剤層の塗布量が５ｇ／ｍ^2～１０ｇ／ｍ^2、顔料塗布量が０．２５ｇ／ｍ^2～０．４９ｇ／ｍ^{2}の範囲に調整されてるため、着色顔料の凝集粒子による塗膜欠陥の発生や、塗膜表面の表面荒れの発生を防止でき、基材層／着色接着剤層／金属箔層の接着強度を良好に維持できる。つまり、本発明に関連した包装材は、成形性および層間の密着性のいずれにも優れているのが明らかである。
【産業上の利用可能性】
【０１８０】
　この発明の包装材は、例えばノートパソコン、携帯電話用、車載型（移動型）または定置型の二次電池（リチウムイオン二次電池）等の電池（蓄電デバイス）における外装材として好適に利用することができる。
【符号の説明】
【０１８１】
１：外装材（包装材）
１０：蓄電デバイス本体
２：トレイ部材（包装材、外装材、包装容器）
３：カバー部材（包装材、外装材）
５０：マットコート層
５１：基材層
５２：金属箔層
５３：シーラント層
６１：第１接着剤層（着色接着剤層）
６３：化成皮膜
ＭＤ：直交方向
ＴＤ：成形方向

【図面】

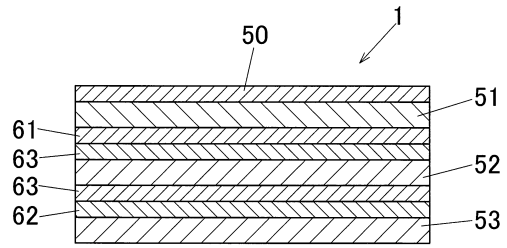
【図１】


11
2
3
32
1
32
22
22
1
21
10

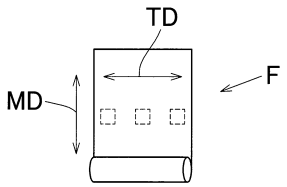
【図２】


3(1)
32
10
21
22
2(1)
11

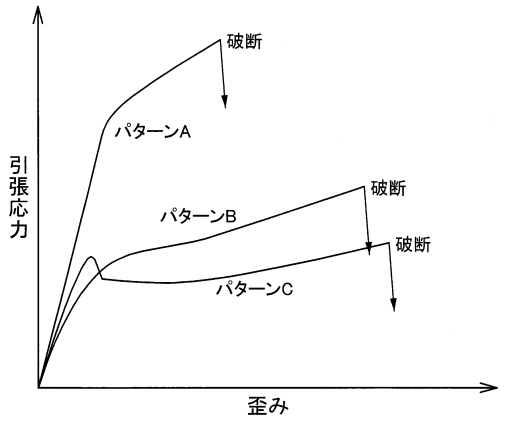
【図３】


1
50
51
61
63
52
63
62
53

【図４】


TD
F
MD

【図５】



【図６】

