

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6152260号
(P6152260)

(45) 発行日 平成29年6月21日(2017.6.21)

(24) 登録日 平成29年6月2日(2017.6.2)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 2/02 (2006.01) HO 1 M 2/02 K
HO 1 M 2/12 (2006.01) HO 1 M 2/12 I O I

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-255046 (P2012-255046)	(73) 特許権者	501428187
(22) 出願日	平成24年11月21日(2012.11.21)		昭和電工パッケージング株式会社
(65) 公開番号	特開2014-112468 (P2014-112468A)		神奈川県伊勢原市鈴川31番地
(43) 公開日	平成26年6月19日(2014.6.19)	(74) 代理人	100109911
審査請求日	平成27年9月4日(2015.9.4)		弁理士 清水 義仁
(31) 優先権主張番号	特願2012-241723 (P2012-241723)	(74) 代理人	100071168
(32) 優先日	平成24年11月1日(2012.11.1)		弁理士 清水 久義
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	吉野 賢二
			滋賀県彦根市清崎町60番地
		審査官	渡部 朋也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用外装材及び電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム箔層の一方の面に第1接着剤層を介して外側層としての耐熱性樹脂延伸フィルム層が積層一体化され、前記アルミニウム箔層の他方の面に第2接着剤層を介して内側層としての熱可塑性樹脂未延伸フィルム層が積層一体化されてなり、

前記内側層と前記アルミニウム箔層との接着強度が $14.7\text{ N} / 15\text{ mm幅} \sim 30\text{ N} / 15\text{ mm幅}$ であり、

前記外側層と前記アルミニウム箔層との接着強度が $2\text{ N} / 15\text{ mm幅} \sim 14\text{ N} / 15\text{ mm幅}$ であり、

前記内側層を構成する熱可塑性樹脂未延伸フィルムとして、該フィルムを2枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度が $35.0\text{ N} / 15\text{ mm幅}$ 以上 $110\text{ N} / 15\text{ mm幅}$ 以下の範囲である熱可塑性樹脂未延伸フィルムが用いられていることを特徴とする電池用外装材。

【請求項2】

前記内側層と前記アルミニウム箔層との接着強度が $15.0\text{ N} / 15\text{ mm幅} \sim 30\text{ N} / 15\text{ mm幅}$ であり、前記シール強度が $54.2\text{ N} / 15\text{ mm幅}$ 以上 $110\text{ N} / 15\text{ mm幅}$ 以下の範囲である請求項1に記載の電池用外装材。

【請求項3】

請求項1または2に記載の電池用外装材2枚と、
電池本体部と、を備え、

10

20

前記 2 枚の電池用外装材の間に前記電池本体部が配置され、前記 2 枚の電池用外装材の内側層の周縁部同士がヒートシールによりシール接合されることによって電池ケースが形成され、該電池ケース内部に前記電池本体部が封入されていることを特徴とする電池。

【請求項 4】

前記 2 枚の電池用外装材のうち少なくとも一方は、立体形状である請求項 3 に記載の電池。

【請求項 5】

前記電池ケース内での発生ガスにより電池ケースの内圧が $40\text{ kPa} \sim 80\text{ kPa}$ の範囲まで上昇した際に、前記電池ケースの内部空間と連通する貫通排気路が、前記内側層に発生すると共に、前記アルミニウム箔層と前記内側層との間に、前記貫通排気路と連通する剥離隙間が発生し、前記電池ケース内のガスが、前記貫通排気路及び前記剥離隙間を介して外部に抜けることによって、内圧上昇による電池ケースの破裂を防止し得るものとなっている請求項 3 に記載の電池。

10

【請求項 6】

前記 2 枚の電池用外装材のうち少なくとも一方は、立体形状である請求項 5 に記載の電池。

【請求項 7】

前記貫通排気路が、前記立体形状である電池用外装材の内側層における湾曲状又は屈曲状に形成されたコーナー部又はその近傍位置で発生する請求項 6 に記載の電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン 2 次電池等の電池用の外装材に関する。

【0002】

なお、本明細書及び特許請求の範囲において、「アルミニウム」の語は、アルミニウム及びその合金を含む意味で用いる。

【背景技術】

【0003】

リチウムイオン 2 次電池は、例えばノートパソコン、ビデオカメラ、携帯電話、電気自動車等の電源として広く用いられている。このリチウムイオン 2 次電池としては、電池本体部（正極、負極及び電解質を含む本体部）の周囲をケースで包囲した構成のものが用いられている。このケース用材料（外装材）としては、例えば、耐熱性樹脂フィルムからなる外層、アルミニウム箔層、熱可塑性樹脂フィルムからなる内層がこの順に接着一体化された構成のものが公知である。

30

【0004】

ところで、リチウムイオン 2 次電池等では、過充電時や過昇温時に電池本体においてガスが発生しやすく、このためにガスが徐々に外装材で覆われた内部空間に蓄積していき外装材内部の内圧が上昇する場合がある。この内圧上昇が大きくなると外装材が破裂するに至って内部の収容物が飛散することが懸念されることから、このような外装材の破裂を防止する技術が提案されている。

40

【0005】

例えば、特許文献 1 には、リチウムイオン電池の外装体の周縁部の一部に、外装体内部で発生したガスを外装体外部に逃がすための安全弁を設けることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2007 - 265725 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 7 】

しかしながら、外装体内部で発生したガスを外装体外部に逃がすための安全弁を設ける場合には、安全弁を設けるための新たな工程が必要となり、製造工程が複雑になるし、生産性も低下するという問題があった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、かかる技術的背景に鑑みてなされたものであって、生産性が良好であり、十分なシール性を確保できると共に、外装材で構成される電池ケースの内圧が上昇したときにはガス抜きがなされて内圧上昇による外装材の破裂を防止できる電池用外装材及び電池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】

10

【 0 0 0 9 】

前記目的を達成するために、本発明は以下の手段を提供する。

【 0 0 1 0 】

[1] アルミニウム箔層の一方の面に第 1 接着剤層を介して外側層としての耐熱性樹脂延伸フィルム層が積層一体化され、前記アルミニウム箔層の他方の面に第 2 接着剤層を介して内側層としての熱可塑性樹脂未延伸フィルム層が積層一体化されてなり、

前記内側層と前記アルミニウム箔層との接着強度が $4 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅 $\sim 30 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅であり、

前記外側層と前記アルミニウム箔層との接着強度が $2 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅 $\sim 14 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅であり、

20

前記内側層を構成する熱可塑性樹脂未延伸フィルムとして、該フィルムを 2 枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度が $30 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅を超えて $110 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅以下の範囲である熱可塑性樹脂未延伸フィルムが用いられていることを特徴とする電池用外装材。

【 0 0 1 1 】

[2] 前記第 2 接着剤層は、接着剤を用いたドライラミネート法により形成された層である前項 1 に記載の電池用外装材。

【 0 0 1 2 】

[3] 前項 1 または 2 に記載の電池用外装材 2 枚と、
電池本体部と、を備え、

30

前記 2 枚の電池用外装材の間に前記電池本体部が配置され、前記 2 枚の電池用外装材の内側層の周縁部同士がヒートシールによりシール接合されることによって電池ケースが形成され、該電池ケース内部に前記電池本体部が封入されていることを特徴とする電池。

【 0 0 1 3 】

[4] 前記電池ケース内での発生ガスにより電池ケースの内圧が $40 \text{ kPa} \sim 80 \text{ kPa}$ の範囲まで上昇した際に、前記電池ケースの内部空間と連通する貫通排気路が、前記内側層に発生すると共に、前記アルミニウム箔層と前記内側層との間に、前記貫通排気路と連通する剥離隙間が発生し、前記電池ケース内のガスが、前記貫通排気路及び前記剥離隙間を介して外部に抜けることによって、内圧上昇による電池ケースの破裂を防止し得るものとなされている前項 3 に記載の電池。

40

【 0 0 1 4 】

[5] 前記 2 枚の電池用外装材のうち少なくとも一方は、深絞り成形または張り出し成形により立体形状に成形されている前項 3 または 4 に記載の電池。

【 0 0 1 5 】

[6] 前記貫通排気路が、前記内側層における前記成形により湾曲状又は屈曲状に形成されたコーナー部又はその近傍位置で発生する前項 5 に記載の電池。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

[1] の発明（電池用外装材）では、内側層を構成する熱可塑性樹脂未延伸フィルムとして、該フィルムを 2 枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度が $30 \text{ N} / 15 \text{ mm}$

50

m幅を超えて110N/15mm幅以下の範囲である熱可塑性樹脂未延伸フィルムが用いられているから、ヒートシールした後の外装材内部の気密性を十分に確保することができる。また、外側層とアルミニウム箔層との接着強度が2N/15mm幅～14N/15mm幅であるので、アルミニウム箔層を十分に保護できると共に成形性も向上できるという効果を奏する。また、内側層とアルミニウム箔層との接着強度が4N/15mm幅～30N/15mm幅であり、該接着強度は、内側層同士をヒートシールした際のシール強度よりも小さいので、電池本体部でのガス発生により、外装材で構成される電池ケースの内圧が上昇した際には、内側層とアルミニウム箔層との間で最も剥離隙間が発生しやすいものとなる。従って、外装材で構成される電池ケースの内圧が上昇した際には、内側層とアルミニウム箔層との間で剥離隙間が生じ、電池ケース内部のガスを外部に逃がすことに貢献できて、外装材で構成される電池ケースの内圧上昇による外装材の破裂を防止することができる。

10

【0017】

[2]の発明(電池用外装材)では、第2接着剤層は、接着剤を用いたドライラミネート法により形成されているので、使用用途により接着剤を変更することで接着強度の調整が容易である。

【0018】

[3][4]の発明(電池)では、相互間に電池本体部が配置された2枚の上記電池用外装材の内側層の周縁部同士がヒートシールによりシール接合されることによって電池ケースが形成され、該電池ケースの内部に前記電池本体部が封入されており、電池ケース内での発生ガスにより電池ケースの内圧が40kPa～80kPaの範囲まで上昇した際に、電池ケースの内部空間と連通する貫通排気路が、内側層に発生すると共に、アルミニウム箔層と内側層との間に、前記貫通排気路と連通する剥離隙間が発生し、電池ケース内のガスを、貫通排気路及び剥離隙間を介して外部に逃がすことができるので、電池ケースの内圧上昇による電池ケースの破裂を防止できる。

20

【0019】

[5]の発明(電池)では、2枚の電池用外装材のうち少なくとも一方は、深絞り成形または張り出し成形により立体形状に成形されており、電池ケースの内圧が40kPa～80kPaの範囲まで上昇した際には、前記成形により湾曲状又は屈曲状に形成された箇所又はその近傍位置で、前記貫通排気路がより発生しやすいものとなり、電池ケースの内圧上昇による電池ケースの破裂を十分に防止できる。

30

【0020】

[6]の発明(電池)では、前記貫通排気路が、内側層における前記成形により湾曲状又は屈曲状に形成されたコーナー部又はその近傍位置で発生するものであるから、電池ケースの内圧が40kPa～80kPaの範囲まで上昇した際に、前記貫通排気路がより一層発生しやすいものとなり、電池ケースの内圧上昇による電池ケースの破裂をさらに十分に防止できる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の電池用外装材の一実施形態を示す断面図である。

40

【図2】本発明の電池の一実施形態を示す断面図である。

【図3】内圧上昇により、内側層に貫通排気路が生じると共に内側層とアルミニウム箔層との間に剥離隙間が生じて電池ケース内のガスが外部に抜けて、内圧上昇による破裂を防止した状態を示す、電池の模式的断面図である。

【図4】電池用外装材の製造方法の一例を示す図である。

【図5】実施例1の電池において電池ケースの内圧が過度に上昇してガス抜きがなされて電池ケースで貫通排気路が形成された部分及び剥離隙間を含む領域の断面を示す電子顕微鏡写真(SEM写真)である。

【図6】図5の電子顕微鏡写真における各部位が何であることを記載した電子顕微鏡写真の模式的説明図である。図6における白抜き太矢印は、電池内部のガスが外部に逃げた経路

50

を示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明に係る電池用外装材 1 の一実施形態を図 1 に示す。この電池用外装材 1 は、リチウムイオン 2 次電池用外装材として用いられるものである。前記電池用外装材 1 は、アルミニウム箔層 4 の上面に第 1 接着剤層 5 を介して耐熱性樹脂延伸フィルム層（外側層）2 が積層一体化されると共に、前記アルミニウム箔層 4 の下面に第 2 接着剤層 6 を介して熱可塑性樹脂未延伸フィルム層（内側層）3 が積層一体化された構成からなる。

【0023】

本発明では、前記内側層 3 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度が $4\text{ N} / 15\text{ mm 幅} \sim 30\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ に設定され、前記外側層 2 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度が $2\text{ N} / 15\text{ mm 幅} \sim 14\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ に設定されている。

【0024】

また、前記内側層 3 を構成する熱可塑性樹脂未延伸フィルムとして、該フィルムを 2 枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度が $30\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ を超えて $110\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ 以下の範囲である熱可塑性樹脂未延伸フィルムが用いられている。

【0025】

本発明では、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度が、内側層 3 同士のシール強度よりも小さい関係にあるので、電池 10 において外装材 1 で構成される電池ケース 11 内部のガスの内圧が上昇した際には、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との間で最も剥離隙間 22 が発生しやすいものとなる。従って、外装材 1 で構成される電池ケース 11 内部のガスの内圧が上昇した際には、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との間で剥離隙間 22 が生じることによって、電池ケース 11 内部のガスを外部に逃がすことに貢献できて、電池ケース 11（外装材 1）内部の内圧上昇による外装材 1 の破裂（バースト）を防止することができる。なお、ガスを外部に逃がしたのち直ちに剥離隙間 22 を第 2 接着剤 6 が埋めて閉塞することにより電解液の流出を阻止できているものと考えられる。

【0026】

前記内側層 3 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度が $4\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ より小さいと、接着強度が十分ではなく、外装材に深絞り成形等の成形加工を行う際に内側層が剥離するという問題を生じる一方、同接着強度が $30\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ より大きくなると、内圧が上昇した際に低圧力（ $40\text{ kPa} \sim 80\text{ kPa}$ 程度）の状態でガスを外部に逃がすことができなくなり、 80 kPa より高い圧力に達したときに電解液が外部に流出するという問題を生じる。中でも、前記内側層 3 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度は $5\text{ N} / 15\text{ mm 幅} \sim 29\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ に設定されるのが好ましい。

【0027】

前記外側層 2 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度が $2\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ より小さいと、接着強度が十分ではなく、外装材に深絞り成形等の成形加工を行う際に外側層が剥離するという問題を生じる。なお、前記外側層 2 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度が $14\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ より大きくなっても特段問題はないのであるが、 $14\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ を超えると接着強度を測定する際に外側層のフィルムが切れて測定が実際にはできないことから、この接着強度の上限を $14\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ としたものである。中でも、前記外側層 2 と前記アルミニウム箔層 4 との接着強度は $4\text{ N} / 15\text{ mm 幅} \sim 12\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ に設定されるのが好ましい。

【0028】

前記内側層 3 を構成する熱可塑性樹脂未延伸フィルムとして、該フィルムを 2 枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度が $30\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ 、以下のものを用いると、ヒートシール強度が不十分であり、内容物の漏出が懸念されるし、同シール強度が $110\text{ N} / 15\text{ mm 幅}$ より大きいと、内圧が上昇してもガスを外部に逃がすことができないために、外装材 1 の破裂（バースト）を防止できないという問題を生じる。中でも、前記内側層 3 を構成する熱可塑性樹脂未延伸フィルムとして、該フィルムを 2 枚重ね合わせてヒ-

10

20

30

40

50

トシールした際のシール強度が $35 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅 $\sim 110 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅の範囲である熱可塑性樹脂未延伸フィルムを用いるのが好ましい。

【0029】

前記耐熱性樹脂延伸フィルム層（外側層）2は、外装材として良好な成形性を確保する役割を主に担う部材である、即ち成形時のアルミニウム箔のネッキングによる破断を防止する役割を担うものである。

【0030】

前記耐熱性樹脂延伸フィルム層（外側層）2としては、特に限定されるものではないが、例えば、延伸ナイロンフィルム、延伸ポリエステルフィルムが好ましく用いられる。中でも、前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2としては、二軸延伸ナイロンフィルム、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）フィルム又は二軸延伸ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルムにより構成されるのが特に好ましい。

10

【0031】

前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2の厚さは、 $12 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ に設定されるのが好ましい。

【0032】

前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層（内側層）3は、リチウムイオン二次電池等で用いられる腐食性の強い電解液などに対しても優れた耐薬品性を具備させると共に、外装材にヒートシール性を付与する役割を担うものである。

20

【0033】

前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層3は、特に限定されるものではないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系共重合体、これらの酸変性物およびアイオノマーからなる群より選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂からなる未延伸フィルムにより構成されるのが好ましい。

【0034】

前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層3の厚さは、 $20 \mu\text{m} \sim 80 \mu\text{m}$ に設定されるのが好ましい。 $20 \mu\text{m}$ 以上とすることでピンホールの発生を十分に防止できると共に、 $80 \mu\text{m}$ 以下に設定することで樹脂使用量を低減できてコスト低減を図り得る。中でも、前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層3の厚さは $30 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ に設定されるのが特に好ましい。

30

【0035】

なお、前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2、前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層3は、いずれも単層であっても良いし、複層であっても良い。

【0036】

前記アルミニウム箔層4は、外装材に酸素や水分の侵入を阻止するガスバリア性を付与する役割を担うものである。前記アルミニウム箔4としては、純AlまたはAl-Fe系合金からなる厚さ $5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の箔が好適に用いられる。

【0037】

前記第1接着剤層5としては、前記外側層2と前記アルミニウム箔層4との接着強度を $2 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅 $\sim 14 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅の範囲に設定できる接着剤層であれば特に限定されない。例えば、ウレタン系接着剤層、アクリル系接着剤層等が挙げられる。

40

【0038】

例えば、前記耐熱性樹脂延伸フィルム層2として延伸ナイロンフィルムを用いる場合には、前記第1接着剤層5としてウレタン系接着剤層を採用すれば、前記外側層2と前記アルミニウム箔層4との接着強度を $2 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅 $\sim 14 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅の範囲に設定できる。

【0039】

前記第2接着剤層6としては、前記内側層3と前記アルミニウム箔層4との接着強度を $4 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅 $\sim 30 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅の範囲に設定できる接着剤層であれば特に限定さ

50

れない。例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等の酸変性ポリオレフィンの他、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、熱可塑性エラストマーを含有してなる樹脂等により形成された接着剤層が挙げられる。

【0040】

例えば、熱可塑性樹脂未延伸フィルム層3として、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系共重合体、これらの酸変性物およびアイオノマーからなる群より選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂からなる未延伸フィルム層を用いる場合には、前記第2接着剤層6として、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等の酸変性ポリオレフィン接着剤層を採用すれば、前記内側層3と前記アルミニウム箔層4との接着強度を4N/15mm幅～30N/15mm幅の範囲に設定できる。

10

【0041】

本発明に係る電池の一実施形態を図2に示す。本発明の電池10は、上述した本発明の電池用外装材1を2枚備えると共に、電池本体部15を備えてなる。前記電池本体部15は、正極、負極及び電解質を含む。

【0042】

前記2枚の電池用外装材1のうち一方の外装材1Aは、成形（張り出し成形、深絞り成形等）により略直方体形状等の立体形状に成形されていて、他方の外装材1Bは、成形が行われておらず平面状である（図2参照）。

【0043】

しかして、前記2枚の電池用外装材1A、1Bの間に前記電池本体部15が配置され、前記2枚の電池用外装材1A、1Bの内側層3、3の周縁部同士がヒートシールによりシール接合されて電池ケース11が形成され、該電池ケース11の内部空間12に電池本体部15が封入されている（図2参照）。

20

【0044】

前記電池10では、内圧が40kPa～80kPaの範囲まで増大した際に、前記内側層3における前記成形により湾曲状又は屈曲状に形成されたコーナー部13又はその近傍位置で貫通排気路21が発生しやすい。

【0045】

従って、前記電池10では、電池ケース11内での発生ガスにより電池ケース11の内圧が40kPa～80kPaの範囲まで増大した時に、電池ケース11の内部空間12と連通する貫通排気路21が、内側層3におけるコーナー部13又はその近傍位置で発生すると共に、アルミニウム箔層4と内側層3との間に、前記貫通排気路21と連通する剥離隙間22が発生するので、前記電池ケース11内のガスが、前記貫通排気路21及び前記剥離隙間22を介して外部に抜けて、内圧上昇による電池ケース11の破裂を防止することができる（図3参照）。

30

【0046】

なお、図3では、電池ケース11の4つのコーナー部13のうち右下のコーナー部13で貫通排気路21が発生した状態を示しているが、特にこのような形態になるとは限らず、例えば、左下のコーナー部13で貫通排気路21が発生する場合もあるし、或いは右上のコーナー部13又は左上のコーナー部13で貫通排気路21が発生する場合もあり得る。

40

【0047】

また、図3では、剥離隙間22が形成された際に、第2接着剤層6が、アルミニウム箔層4と内側層3の両方に残った状態を示しているが、特にこのような状態に限定されるものではなく、例えば、第2接着剤6の大部分がアルミニウム箔層4側に付着している状態になる場合もあれば、第2接着剤6の大部分が内側層3側に付着している状態になる場合もある。

【実施例】

【0048】

次に、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれら実施例のものに特に

50

限定されるものではない。

【0049】

<実施例1>

厚さ40 μ mのアルミニウム箔(AA8079-O材)4の一方の面にウレタン系樹脂接着剤5をグラビアロールで塗布し、加熱によりある程度乾燥させた後、その接着剤面に厚さ25 μ mの2軸延伸ナイロンフィルム2をラミネートして積層フィルムを得た。

【0050】

次に、得られた積層フィルムのアルミニウム箔の他方の面にアクリル系接着剤6をグラビアロールで塗布し、加熱によりある程度乾燥させた後、その接着剤面に厚さ40 μ mの未延伸ポリプロピレンフィルム3をラミネートして、図1に示す電池用外装材1を得た。この電池用外装材1を2枚準備した。

10

【0051】

得られた電池用外装材1において、内側層3とアルミニウム箔層4との接着強度は、14.8N/15mm幅であり、外側層2とアルミニウム箔層4との接着強度は、7.8N/15mm幅であった。また、内側層3である未延伸フィルム層を2枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度は、59N/15mm幅であった。

【0052】

前記2枚の電池用外装材1のうち一方の外装材1Aは、深絞り成形により略直方体形状等の立体形状に成形する一方、他方の外装材1Bは、成形を行うことなく平面状のまゝとして、これら2枚の電池用外装材1A、1Bの間に、電池本体部15を配置した後、2枚の電池用外装材1A、1Bの内側層3、3の周縁部同士をヒートシールすることにより電池ケース11を形成し、こうして電池ケース11の内部空間12に電池本体部15が封入されてなる電池10を得た(図2参照)。

20

【0053】

<参考例1>

アクリル系接着剤6に代えてウレタン系接着剤6を用いた以外は、実施例1と同様にして図1に示す電池用外装材1を得た。得られた電池用外装材1において、内側層3とアルミニウム箔層4との接着強度は、5.0N/15mm幅であり、外側層2とアルミニウム箔層4との接着強度は、8.0N/15mm幅であった。また、内側層3である未延伸フィルム層を2枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度は、58.0N/15mm幅であった。この電池用外装材1を用いて実施例1と同様にして電池10を得た。

30

【0054】

<実施例2>

アクリル系接着剤6に代えてオレフィン系接着剤6を用いた以外は、実施例1と同様にして図1に示す電池用外装材1を得た。得られた電池用外装材1において、内側層3とアルミニウム箔層4との接着強度は、28.5N/15mm幅であり、外側層2とアルミニウム箔層4との接着強度は、8.0N/15mm幅であった。また、内側層3である未延伸フィルム層を2枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度は、58.0N/15mm幅であった。この電池用外装材1を用いて実施例1と同様にして電池10を得た。

【0055】

<実施例3>

ウレタン系接着剤5に代えてポリプロピレン系接着剤5を用いた以外は、実施例1と同様にして図1に示す電池用外装材1を得た。得られた電池用外装材1において、内側層3とアルミニウム箔層4との接着強度は、15.0N/15mm幅であり、外側層2とアルミニウム箔層4との接着強度は、3.0N/15mm幅であった。また、内側層3である未延伸フィルム層を2枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度は、58.0N/15mm幅であった。この電池用外装材1を用いて実施例1と同様にして電池10を得た。

40

【0056】

<実施例4>

50

ウレタン系接着剤 5 に代えてオレフィン系接着剤 5 を用いた以外は、実施例 1 と同様に
して図 1 に示す電池用外装材 1 を得た。得られた電池用外装材 1 において、内側層 3 とア
ルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $15.0\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅であり、外側層 2 とアルミニ
ウム箔層 4 との接着強度は、 $13.0\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅であった。また、内側層 3 である未
延伸フィルム層を 2 枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度は、 $58.0\text{ N} / 1$
 5 mm 幅であった。この電池用外装材 1 を用いて実施例 1 と同様にして電池 10 を得た。

【0057】

< 実施例 5 >

未延伸ポリプロピレンフィルム 3 に代えて 2 軸延伸ポリエチレンフィルム 3 を用いた以
外は、実施例 1 と同様にして図 1 に示す電池用外装材 1 を得た。得られた電池用外装材 1
において、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $15.0\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅であ
り、外側層 2 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $8.0\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅であった。ま
た、内側層 3 である未延伸フィルム層を 2 枚重ね合わせてヒートシールした際のシール
強度は、 $54.2\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅であった。この電池用外装材 1 を用いて実施例 1 と同様に
して電池 10 を得た。

【0058】

< 実施例 6 >

未延伸ポリプロピレンフィルム 3 に代えて 2 軸延伸ポリプロピレンフィルム 3 を用いた
以外は、実施例 1 と同様にして図 1 に示す電池用外装材 1 を得た。得られた電池用外装材
1 において、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $15.0\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅で
あり、外側層 2 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $8.0\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅であった。
また、内側層 3 である未延伸フィルム層を 2 枚重ね合わせてヒートシールした際のシール
強度は、 $99.5\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅であった。この電池用外装材 1 を用いて実施例 1 と同様に
して電池 10 を得た。

【0059】

< 比較例 1 >

厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔 (AA8079 - O 材) 4 の表面にウレタン系樹脂接着
剤 5 をグラビアロールで塗布し、加熱によりある程度乾燥させた後、その接着剤面に厚さ
 $25\text{ }\mu\text{m}$ の 2 軸延伸ナイロンフィルム 2 をラミネートして、積層フィルム 40 を得た。

【0060】

次に、図 4 に示すように、押出機から厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の無水マレイン酸変性ポリプロピレ
ン層 6 を押し出す一方、図面左側から前記積層フィルム 40 をアルミニウム箔 4 側を重ね
合わせ面 (図 4 で上側面) にして供給しつつ、図面右側から厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の未延伸ポリプ
ロピレンフィルム 3 を供給して、これら 3、40 の間に前記押し出された無水マレイン酸
変性ポリプロピレン層 6 を一対の加熱加圧ロールで挟み込んでヒートラミネートして、電
池用外装材 1 を得た。

【0061】

得られた電池用外装材 1 において、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 1
 $4.8\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅であり、外側層 2 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $8\text{ N} / 1$
 5 mm 幅であった。また、内側層 3 である未延伸フィルム層を 2 枚重ね合わせてヒートシ
ールした際のシール強度は、 $25.0\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅であった。この電池用外装材 1 を用
いて実施例 1 と同様にして電池 10 を得た。

【0062】

< 比較例 2 >

無水マレイン酸変性ポリプロピレン層 6 に代えて未変性ポリプロピレン層 6 を用い、未
延伸ポリプロピレンフィルム 3 に代えて未延伸ポリエチレン - プロピレン共重合体フィル
ム 3 を用いた以外は、比較例 1 と同様にして電池用外装材 1 を得た。得られた電池用外装
材 1 において、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $3.0\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅で
あり、外側層 2 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $8.1\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅であった。
また、内側層 3 である未延伸フィルム層を 2 枚重ね合わせてヒートシールした際のシール

強度は、 $60.2 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅であった。この電池用外装材 1 を用いて実施例 1 と同様に電池 10 を得た。

【0063】

< 比較例 3 >

無水マレイン酸変性ポリプロピレン層 6 に代えて変性ポリオレフィン層 6 を用い、未延伸ポリプロピレンフィルム 3 に代えて未延伸ポリエチレンフィルム 3 を用いた以外は、比較例 1 と同様に電池用外装材 1 を得た。得られた電池用外装材 1 において、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $31.4 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅であり、外側層 2 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $7.9 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅であった。また、内側層 3 である未延伸フィルム層を 2 枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度は、 $30.3 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅であった。この電池用外装材 1 を用いて実施例 1 と同様に電池 10 を得た。

10

【0064】

< 比較例 4 >

ウレタン系接着剤 5 に代えてポリエステル系接着剤 5 を用い、未延伸ポリプロピレンフィルム 3 に代えて未延伸ポリエチレンフィルム 3 を用いた以外は、比較例 1 と同様に電池用外装材 1 を得た。得られた電池用外装材 1 において、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $14.8 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅であり、外側層 2 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $1.1 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅であった。また、内側層 3 である未延伸フィルム層を 2 枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度は、 $31.0 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅であった。

20

【0065】

< 実施例 7 >

未延伸ポリプロピレンフィルム 3 に代えて未延伸ポリエチレン - プロピレン共重合体フィルム 3 を用いた以外は、比較例 1 と同様に電池用外装材 1 を得た。得られた電池用外装材 1 において、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $14.7 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅であり、外側層 2 とアルミニウム箔層 4 との接着強度は、 $8.0 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅であった。また、内側層 3 である未延伸フィルム層を 2 枚重ね合わせてヒートシールした際のシール強度は、 $35.0 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 幅であった。この電池用外装材 1 を用いて実施例 1 と同様に電池 10 を得た。

30

【0066】

なお、上記実施例および比較例において、「接着強度」および「シール強度」は、それぞれ次のようにして測定した。

【0067】

< 接着強度測定法 >

得られた電池用外装材 1 から幅 $15 \text{ mm} \times$ 長さ 150 mm の試験体を切り出し、この試験体の長さ方向の端部をアルカリ性の剥離液に浸漬することによって、内側層 3 とアルミニウム箔層 4 とを剥離させると共に、外側層 2 とアルミニウム箔層 4 とを剥離させた。次に、この端部剥離状態の試験体の内側層 3 を東洋精機社製ストログラフのチャック部でチャックして引張速度 $100 \text{ mm} / \text{分}$ で 90 度剥離させた時の剥離強度を測定し、これを内側層とアルミニウム箔層との接着強度（ラミネート強度）（ $\text{N} / 15 \text{ mm}$ 幅）とした。しかる後、前記試験体の外側層 2 を東洋精機社製ストログラフのチャック部でチャックして引張速度 $100 \text{ mm} / \text{分}$ で 90 度剥離させた時の剥離強度を測定し、これを外側層とアルミニウム箔層との接着強度（ラミネート強度）（ $\text{N} / 15 \text{ mm}$ 幅）とした。

40

【0068】

< シール強度測定法 >

得られた電池 10 の電池用外装材 1 A、1 B における内側層 3、3 同士がヒートシールされているシール部分から幅 15 mm の試験体を切り出し、東洋精機社製ストログラフにて引張速度 $100 \text{ mm} / \text{分}$ で試験体（シール部分の内側層同士）を 90 度剥離させた時の剥離強度を測定し、これをシール強度（ $\text{N} / 15 \text{ mm}$ 幅）とした。

50

【 0 0 6 9 】

【 表 1 】

	外側層とアルミニウム箔層との接着強度 (N/15mm幅)	内側層とアルミニウム箔層との接着強度 (N/15mm幅)	内側層同士の シール強度 (N/15mm幅)	〔破裂防止性評価〕 電池ケースの内圧を徐々に大きく した時の電池の外装材の挙動
実施例1	8.0	15.0	58.0	60kPaになった時にガスが外部に抜けて内容液流出なし
参考例1	8.0	5.0	58.0	45kPaになった時にガスが外部に抜けて内容液流出なし
実施例2	8.0	28.5	58.0	75kPaになった時にガスが外部に抜けて内容液流出なし
実施例3	3.0	15.0	58.0	60kPaになった時にガスが外部に抜けて内容液流出なし
実施例4	13.0	15.0	58.0	60kPaになった時にガスが外部に抜けて内容液流出なし
実施例5	8.0	15.0	54.2	61kPaになった時にガスが外部に抜けて内容液流出なし
実施例6	8.0	15.0	99.5	57kPaになった時にガスが外部に抜けて内容液流出なし
実施例7	8.0	14.7	35.0	60kPaになった時にガスが外部に抜けて内容液流出なし
比較例1	7.8	14.8	25.0	20kPaになった時に内側層同士の間で剥離し内容液流出した
比較例2	8.1	3.0	60.2	(成形時に内側層剥離)
比較例3	7.9	31.4	30.3	30kPaになった時に内容液(電解液)が外部に流出した
比較例4	1.1	14.8	31.0	(成形時に外側層剥離)

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

上記のようにして得られた実施例 1 ~ 7、参考例 1 及び比較例 1 ~ 4 の各電池 1 0 の電池ケース 1 1 の破裂防止性を次のようにして評価した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

< 破裂防止性評価法 >

過充電を行って電解液の分解を促進することによって、各電池の電池ケース 1 1 の内圧を徐々に上昇せしめていき、ガス抜き又は内容液流出等の変化するまで（最大内圧 1 0 0 k P a まで）上昇せしめた。電池ケース内のガスが外部に抜け始めた時の内圧（k P a）も測定した。また、ガス抜きが生じた際に内容液の流出の有無も調べた。

【 0 0 7 2 】

表 1 から明らかなように、本発明の電池用外装材を用いて構成された実施例 1 ~ 7、参考例 1 の電池は、電池ケース内の内圧が過度に上昇すると、電池ケース内のガスが外部に抜けて、内圧の過度の上昇による電池ケースの破裂を防止することができると共に、内容液の流出もなかった。

【 0 0 7 3 】

図 5 は、実施例 1 の電池において電池ケースの内圧が過度に上昇してガス抜きがなされた後の状態を示す電子顕微鏡写真であるが、図 5、6 に示すように内側層（最も黒い部分）とアルミニウム箔層（白い部分）との間に剥離隙間が生じていると共に、該剥離隙間に連通して内側層に略厚さ方向に貫通する貫通排気路が形成されているのが認められる（図 6 参照）。なお、図 6 における白抜き太矢印は、電池内部のガスが外部に逃げた経路を示すものである。

【 0 0 7 4 】

これに対し、比較例 1 の電池では、2 0 k P a になった時に内側層同士の間で剥離して内容液が流出した。比較例 2 では成形時に内側層が剥離したことから、破裂防止性評価は行わなかった。また、比較例 3 では、3 0 k P a に達したときに内容物の電解液が流出した。比較例 4 では、成形時に外側層が剥離したことから、破裂防止性評価は行わなかった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 5 】

本発明に係る電池用外装材は、例えば 2 次電池（リチウムイオン 2 次電池等）等の電池用外装材として用いられる。中でも、内圧が上昇したときにガス抜きができて内圧上昇による外装材の破裂を防止できることから、モバイル用電池の外装材、自動車用電池の外装材として好適に用いられる。

【 0 0 7 6 】

本発明に係る電池は、例えば 2 次電池（リチウムイオン 2 次電池等）等の電池として用いられる。中でも、内圧が上昇したときにガス抜きができて内圧上昇による外装材の破裂を防止できることから、モバイル用電池、自動車用電池として好適である。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 7 】

- 1 ... 電池用外装材
- 2 ... 外側層（耐熱性樹脂延伸フィルム層）
- 3 ... 内側層（熱可塑性樹脂未延伸フィルム層）
- 4 ... アルミニウム箔層
- 5 ... 第 1 接着剤層
- 6 ... 第 2 接着剤層
- 1 0 ... 電池
- 1 1 ... 電池ケース
- 1 2 ... 内部空間
- 1 3 ... コーナー部
- 1 5 ... 電池本体部

10

20

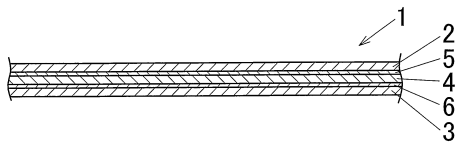
30

40

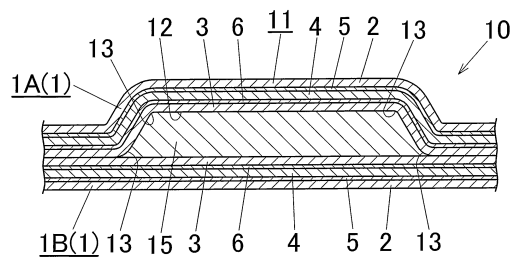
50

- 2 1 ... 貫通排気路
2 2 ... 剥離隙間

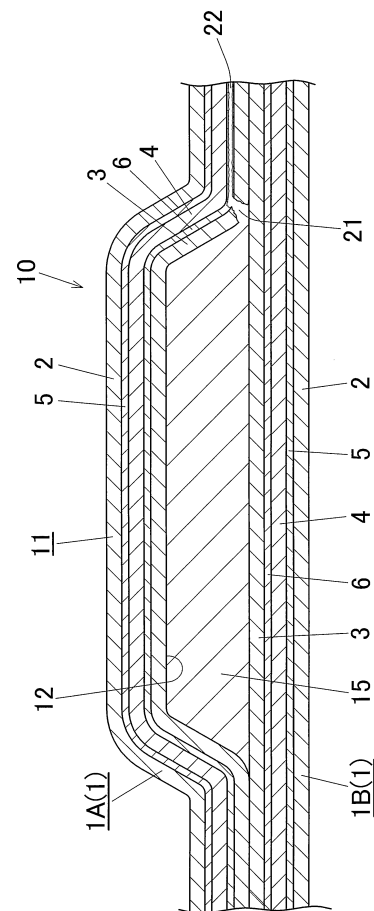
【図 1】



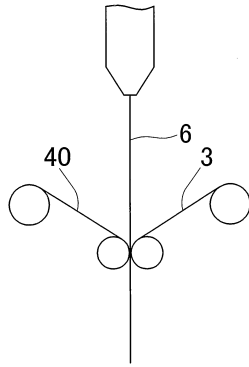
【図 2】



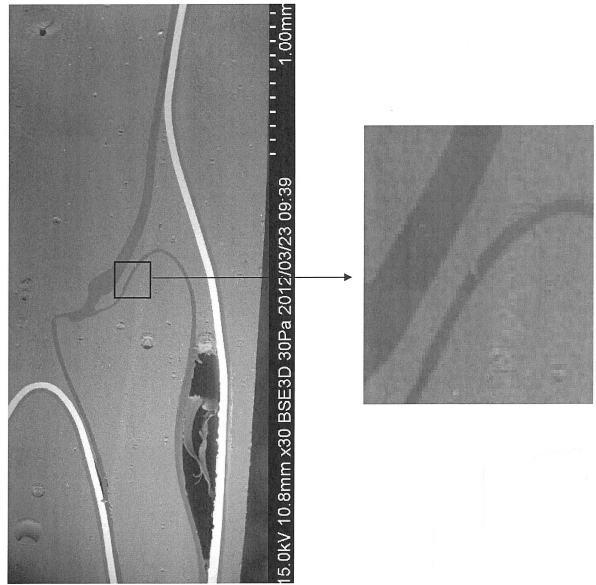
【図 3】



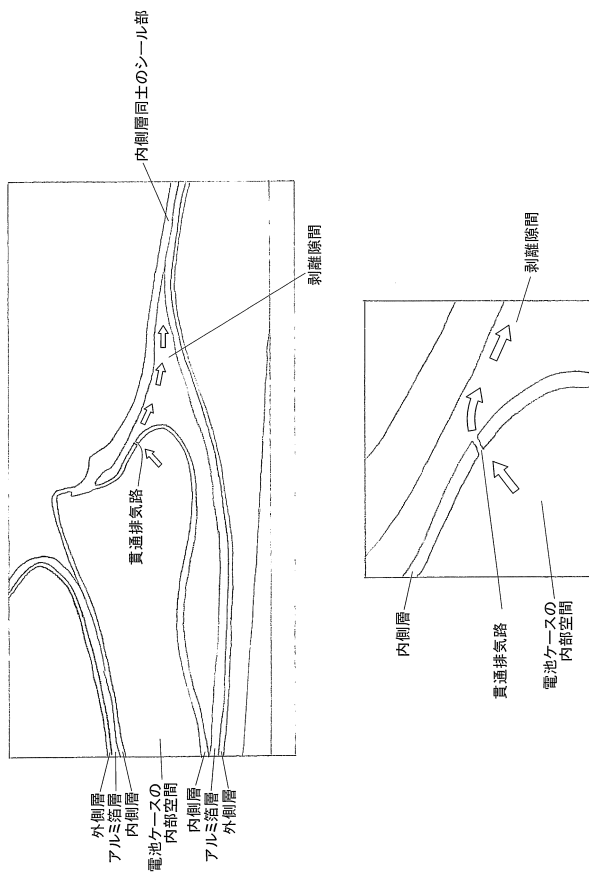
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-043835(JP,A)
国際公開第2012/008414(WO,A1)
特開2012-178350(JP,A)
特開2011-054563(JP,A)
特開2006-228653(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/02
H01M 2/12