

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5538121号
(P5538121)

(45) 発行日 平成26年7月2日 (2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日 (2014.5.9)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 2/02 (2006.01)

HO 1 G 9/08 (2006.01)

B 3 2 B 15/085 (2006.01)

HO 1 M 2/02 K

HO 1 G 9/08 A

B 3 2 B 15/08 1 O 3 A

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-172265 (P2010-172265)	(73) 特許権者	000224101
(22) 出願日	平成22年7月30日 (2010.7.30)		藤森工業株式会社
(65) 公開番号	特開2012-33393 (P2012-33393A)		東京都新宿区西新宿一丁目2 3 番 7 号
(43) 公開日	平成24年2月16日 (2012.2.16)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成25年4月22日 (2013.4.22)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(72) 発明者	飯塚 宏和
			東京都新宿区西新宿一丁目2 3 番 7 号 藤
			森工業株式会社内
		(72) 発明者	武井 邦浩
			東京都新宿区西新宿一丁目2 3 番 7 号 藤
			森工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池外装用積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミ箔及び樹脂層を順次積層してなる電池外装用の積層体において、基材層と、アルミ箔と、ポリプロピレン又はポリエチレン層からなる最内層とが順に積層され、前記基材層が、ポリエチレンテレフタレートフィルム層と、ポリアミドフィルム層とが、前記アルミ箔の外表面に外側から順に積層されてなる、積層フィルムであり、前記アルミ箔の少なくとも最内層面には、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層が積層されていて、前記薄膜コーティング層には、フッ化金属又はその誘導体からなり、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層を架橋させ、且つ、アルミ箔の表面を不動態化する物質が含まれていることを特徴とする電池外装用積層体。

10

【請求項 2】

J I S K 7 1 2 7 に規定された測定方法により測定し、前記積層体の引張破断伸度が M D 方向、T D 方向のいずれも 5 0 % 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池外装用積層体。

【請求項 3】

前記薄膜コーティング層が、熱処理により、架橋または非晶化することにより耐水化されてなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電池外装用積層体。

【請求項 4】

前記基材層と前記アルミ箔とは、ウレタン系接着剤を介して接着され、前記アルミ箔と

20

前記最内層とは、ウレタン系接着剤、酸変性ポリオレフィン樹脂、エポキシ基含有ポリオレフィン樹脂のいずれかを介して接着されてなることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電池外装用積層体。

【請求項 5】

前記最内層の厚みが、 $20\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下であり、かつ前記アルミ箔と前記最内層との接着強度が、JIS C 6471に規定された引き剥がし測定方法 A により測定し、 20N/inch 以上であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電池外装用積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池などの2次電池や電気二重層キャパシタ（以下、キャパシタと呼ぶ）の外装材に使用される電池外装用積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、世界的な環境問題の高まりと共に、電気自動車の普及や、風力発電・太陽光発電などの自然エネルギーの有効活用が課題となっている。それに伴って、これらの技術分野では、電気エネルギーを貯蔵するための蓄電池として、リチウムイオン電池などの2次電池やキャパシタが注目されている。また、電気自動車などに使用されるリチウムイオン電池を収納する外装容器には、アルミ箔と樹脂フィルムを積層した電池外装用積層体を使用して作成した平袋や、絞り成形または張出成形による成形容器が使用されて薄型軽量化が図られている。

20

ところで、リチウムイオン電池の電解液は水分や光に弱いという性質を有している。そのため、リチウムイオン電池用の外装材料には、ポリアミドやポリエステルからなる基材層とアルミ箔とが積層された、防水性や遮光性に優れた電池外装用積層体が使用されている。

【0003】

このような電池外装用積層体を用いて作成された収納容器に、リチウムイオン電池を収納するには、例えば、図3(a)に示すように、あらかじめ電池外装用積層体を用いて、凹部31を有するトレー状の形状を絞り成形などにより成形し、そのトレーの凹部31にリチウムイオン電池（図示せず）および電極36などの付属品を収納する。次いで、図3(b)に示すように、電池外装用積層体からなる蓋材33を上から重ねて電池を包み、トレーのフランジ部32と蓋材33の四方の側縁部34をヒートシールして電池を密閉する。このようなトレーの凹部31に電池を載置する方法により作成された収納容器35では、上から電池を収納できるため、生産性が高い。

30

【0004】

上述した図3(a)に示したリチウムイオン電池の載置容器30において、トレーの深さ（以下、トレーの深さを「絞り」ということがある）は、従来、小型のリチウムイオン電池においては5～6mm程度であった。ところが、近年では、電気自動車用などの用途では、これまでより大型電池用の収納容器が求められている。大型電池用の収納容器を製造するには、より深い絞りのトレーを成形しなければならなくなり技術的な困難さが増している。

40

また、リチウムイオン電池の内部に水分が侵入した場合、電解液が水分で分解して、強酸が発生する。この場合、電池外装用積層体の内側から発生した強酸が浸透し、その結果としてアルミ箔が強酸で腐食して劣化してしまい、電解液の液漏れが発生し、電池性能が低下するだけでなく、リチウムイオン電池が発火する恐れがあるという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2000-357494号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記の電池外装用積層体を構成するアルミ箔が強酸で腐食するのを防止する対策として、特許文献1には、アルミ箔の表面にクロメート処理を施すことによりクロム化処理被膜を形成し、耐腐食性を向上させる対策が開示されているが、クロメート処理は重金属であるクロムを使用することから環境対策の点から問題であり、また、クロメート処理以外の化成処理では耐腐食性を向上させる効果が薄いという問題がある。

【0007】

また、従来のアルミラミネートフィルムで深絞り成形すると、アルミラミネートフィルムを折り重ねた際に、コーナ部Cが引き伸ばされ、ついには伸びの限界に達し、破断してピンホールや破れが発生することがあった。よって、アルミ箔と基材層との接着面が、引き伸ばしの際の応力に屈して剥離することがあった。このような成形時の不良が発生するため、リチウムイオン電池などの収納容器の生産効率が低かった。

【0008】

本発明は、上記事情を鑑みて行われたものであり、リチウムイオン電池の電解液の劣化による、アルミ箔と最内層とのラミネート強度の低下や層間剥離の発生が低減された電池外装用積層体であり、しかも、高い歩留まりで外装容器を製造することが可能な電池外装用積層体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】

【0009】

上記の課題を解決するため、本発明は、アルミ箔及び樹脂層を順次積層してなる電池外装用の積層体において、基材層と、アルミ箔と、ポリプロピレン又はポリエチレン層からなる最内層とが順に積層され、前記基材層が、ポリエチレンテレフタレートフィルム層と、ポリアミドフィルム層とが、前記アルミ箔の外表面に外側から順に積層されてなる、積層フィルムであり、前記アルミ箔の少なくとも最内層面には、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層が積層されていて、前記薄膜コーティング層には、フッ化金属又はその誘導体からなり、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層を架橋させ、且つ、アルミ箔の表面を不動態化する物質が含まれていることを特徴とする電池外装用積層体を提供する。

【0011】

また、JIS K7127に規定された測定方法により測定し、前記積層体の引張破断伸度がMD方向、TD方向のいずれも50%以上であることが好ましい。

【0012】

更に、前記薄膜コーティング層が、熱処理により、架橋または非晶化することにより耐水化されたことにより、端面からの水分の浸入を抑えた構成であることが望ましい。

また、前記基材層と前記アルミ箔とは、ウレタン系接着剤を介して接着され、前記アルミ箔と前記最内層とは、ウレタン系接着剤、酸変性ポリオレフィン樹脂、エポキシ基含有ポリオレフィン樹脂のいずれかを介して接着されてなることが好ましい。

【0013】

また、前記最内層の厚みが、20 μ m以上50 μ m以下であり、前記アルミ箔と前記最内層との接着強度が、JIS C6471に規定された引き剥がし測定方法Aにより規定された測定方法により測定し、20N/inch以上であることが好ましい。これは、ヒートシール部の耐圧強度が保持されるとともに、端面のシーラントが薄いほうが、水分の浸入が遅くなるからである。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、アルミ箔の少なくとも片面に薄膜コーティング層を積層しているため、アルミ箔と最内層との接着強度が非常に強いので、電池外装用積層体を用いて絞り成形

10

20

30

40

50

や張出成形によりトレーを成形した際に、ピンホールの発生が防止されると共に、基材層とアルミ箔との剥離を防止できる。そのため、収納容器の成形の際の不良発生が減少する。

また、同様の理由で、電池外装用積層体の耐圧強度が高いので、最内層であるポリプロピレン層又はポリエチレン層の厚みを薄くしても耐圧強度が保持できる為、エッジ部分（側縁部）からリチウムイオン電池内部への水分の浸入が少なくなり、リチウムイオン電池の電解液の経時劣化が減少するので電池の製品寿命が長くなる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明に係わる電池用外装積層体を用いて作成した、電池用の収納容器の一例を示す斜視図である。

10

【図2】本発明に係わる電池用外装積層体の一例を示す概略断面図である。

【図3】リチウムイオン電池を収納容器に収める工程を順に示す斜視図である。

【図4】薄膜コーティング層を示差熱分析装置で測定した、測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明に係わる電池外装用積層体を用いて製造した、リチウムイオン電池用の収納容器を例に取り上げ、図1および図2を参照しながら説明する。

図1に示すように、本発明の電池外装用積層体を用いて作成した電池外装用容器20は、電池外装用積層体10を折り重ねてリチウムイオン電池17および電極18を内包し、さらに電池外装用容器20の三方の側縁部19をヒートシールして袋状に製袋されたものである。なお、本発明に係わる電池外装用積層体を用いて製造した電池用収納容器におけるリチウムイオン電池の収納方法は、図3に示した。

20

【0017】

電池外装用積層体10は、図2に示すように、基材層11と、アルミ箔12と、最内層13とが、それぞれ接着剤層15, 16を介して接着されている。

また、アルミ箔12の少なくとも片面は、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層14が積層されてなる。また、薄膜コーティング層14にはフッ化金属又はその誘導体からなり、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層を架橋させ、且つ、アルミ箔の表面を不動態化する物質が含まれている。

30

また、この電池外装用積層体10は、JIS K7127に規定された測定方法により測定し、前記積層体の引張破断伸度がMD方向、TD方向のいずれも50%以上である。ここで、引張破断伸度とは、JIS K7127に準拠し、引張速度50mm/分で測定した際に求められた引張破断伸度である。電池外装用積層体10の引張破断伸度がMD方向、TD方向のいずれも50%以上であると、電池外装用積層体10を折り重ねてもコーナ部が十分に引き伸ばされ、破断することがないので、ピンホールが発生しない。

また、基材層11とアルミ箔12とは、ウレタン系接着剤を介して接着され、アルミ箔12とポリプロピレン又はポリエチレンとからなる最内層13とは、ウレタン系接着剤又は酸変性ポリオレフィンを介して接着されてなる。

40

また、アルミ箔12と前記ポリプロピレン又はポリエチレン層からなる最内層13との接着強度が、JIS C6471に規定された測定方法により測定し、20N/inch以上である。

【0018】

基材層11は、高い機械的強度を有していれば特に制限されず、例えば、二軸延伸ナイロンフィルム(ONY)、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム及び、PET/ポリアミド(ナイロン)フィルムのラミネート構造材、等が使用される。基材層11の厚さは、12~60μmであることが好ましく、25~50μmであることがさらに好ましい。基材層11の厚さが12~60μmであると、弾性率、強度のバランスに優れる。

【0019】

50

アルミ箔 12 は、電池用外装容器に防水性および遮光性を持たせるための外部との絶縁層である。使用されるアルミ箔 12 としては特に制限されないが、少なくとも電池側の内面を、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層 14 が積層されてなることが好ましい。

水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂とは、ビニルエステル系モノマーの重合体又はその共重合体をケン化して得られる樹脂である。ビニルエステル系モノマーとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、酪酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステルや、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステルが挙げられる。共重合させる他のモノマーとしては、エチレン、プロピレン、 α -オレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和酸類、塩化ビニルや塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類などが挙げられる。市販品としては、日本合成化学（株）製の G ポリマー樹脂（商品名）が挙げられる。

10

また、薄膜コーティング層 14 にはフッ化金属又はその誘導体からなり、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層を架橋させ、且つ、アルミ箔の表面を不動態化する物質を含有することが好ましい。フッ化金属又はその誘導体は、不動態であるアルミニウムのフッ化物を形成する F⁻ イオンを含む物質であり、例えばフッ化クロム、フッ化鉄、フッ化ジルコニウム、フッ化チタン、フッ化ハフニウム、ジルコンフッ化水素酸およびそれらの塩、チタンフッ化水素酸およびそれらの塩、等のフッ化物が挙げられる。

このアルミ箔の最内層面に、薄膜コーティング層を形成するには、例えば、水酸基を有するポリビニルアルコールの骨格を持つ非結晶ポリマー（日本合成化学（株）製、商品名：G ポリマー樹脂）を 0.2 ~ 6 wt %、及びフッ化クロム（III）を 0.1 ~ 3 wt % 溶解した水溶液を用いて、乾燥後の厚みが 0.1 ~ 5 μ m 程度のとなるように塗布した後、更にオープンにて加熱乾燥を行なうことにより、薄膜コーティング層を形成することができる。

20

その際、水酸基を有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂の融点である 180℃ 以上で熱処理するとポリマーが架橋化し耐水性が向上する。これは、融点以上に熱処理する前後で、示差熱分析装置で融点を測定することで、架橋化しているかどうかで判定されるが、融点以上で熱処理した薄膜コーティング層は、融点のピークが無いことから架橋していることが解った。また、熱水に浸漬しても、この熱処理した薄膜コーティング層に変化は認められない。

30

【0020】

アルミ箔 12 の少なくとも片面に、薄膜コーティング層 14 が積層されていると、電池外装用積層体の耐圧強度が高いので、最内層 13 であるポリプロピレン層又はポリエチレン層の厚みを薄くしても耐圧強度が保持できる為、エッジ部分（側縁部）からリチウムイオン電池内部への水分の浸入が少なくなり、リチウムイオン電池の電解液の経時劣化が減少するので電池の製品寿命が長くなる。

また、本発明によれば、アルミ箔 12 の少なくとも片面に薄膜コーティング層 14 を積層しているため、アルミ箔 12 と最内層 13 との接着強度が非常に強いので、電池外装用積層体を用いて絞り成形や張出成形によりトレイを成形した際に、ピンホールの発生が防止されると共に、基材層 11 とアルミ箔 12 との剥離を防止できる。そのため、収納容器の成形の際の不良発生が減少する。

40

更に、微量の水分が電池内部に浸入し、電解液と水分とが反応して電解液が分解することによりフッ酸が発生した場合にも、アルミ箔 12 の最内層面に積層された水酸基が含有したポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層 14 は、フリーボリュームが少ないので、ガスバリア性が高く、シーラント層ともなる最内層 13 に沿って、外部へ拡散すること、及び微量のフッ酸がアルミ箔の表面に接触しても、アルミ箔の表面に形成されている不動態化膜によりアルミ箔の腐食が防止されて、アルミ箔とシーラント層との層間接着強度が保たれ、耐圧強度保持が高くなり、電池性能も劣化しない。

50

【 0 0 2 1 】

アルミ箔 1 2 の厚さは 2 0 ~ 1 0 0 μm である。アルミ箔 1 2 の厚さが 3 0 ~ 6 0 μm であると、十分な防水性および遮光性が発現するとともに、加工性も良好であるので好ましい。水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層 1 4 の厚みは、0 . 2 ~ 1 0 μm が望ましく、更に望ましくは 0 . 5 ~ 3 μm であると防湿性や接着強度の性能が増加する。

【 0 0 2 2 】

ポリプロピレン又はポリエチレンからなる最内層 1 3 は、ポリプロピレン又はポリエチレンを主として含む層であって、電池外装用積層体 1 0 を用いて製袋した際に最内側になり、リチウムイオン電池と接する層である。ポリプロピレン又はポリエチレンからなる最内層 1 3 をリチウムイオン電池と接する層にする理由は、ポリプロピレン又はポリエチレンはリチウムイオン電池の電解液に対する耐食性に優れ、かつヒートシール性が良好であるためである。ここで、ヒートシール性とは、高温におけるシールの安定性のことである。

10

最内層 1 3 がポリプロピレンの場合、最内層 1 3 に使用されるポリプロピレンとしては、プロピレン単独重合体であってもよいし、エチレンとの共重合体であってもよく、さらに、エチレンとの共重合体としては、ランダム共重合体でもよいし、ブロック共重合体でもよい。最内層 1 3 がポリエチレンの場合、最内層 1 3 に使用されるポリエチレンとしては、LLDPE が望ましく、HDPE や LDPE 及び無水マレイン酸やアクリル酸の共重合体などであっても構わない。

20

ポリプロピレンからなる最内層 1 3 の厚さとしては、2 0 ~ 1 0 0 μm であることが好ましい。ポリプロピレンからなる最内層 1 3 であると、厚みを 1 0 0 μm 以上とするなどの過剰に厚くしなくても、電解液に対する耐食性およびヒートシール性、さらに十分な耐圧強度を保つことができるので、好ましい。特に、ヒートシールした断面からの水分の浸入を防止することにより、非水系電池やキャパシタの劣化を防止できるため、非常に有効な方法である。

【 0 0 2 3 】

接着剤層 1 5 は、基材層 1 1 とアルミ箔 1 2 とを接着する層である。接着剤層 1 5 に含まれる接着剤としては、基材層 1 1 とアルミ箔 1 2 とを接着できれば特に制限されないが、例えば、エポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤などが挙げられる。中でも、接着剤層 1 5 が、エポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤などからなる場合、通常、ドライラミネートにより基材層 1 1 又はアルミ箔 1 2 に接着剤層 1 5 を積層する。

30

接着剤層 1 5 の厚さは 3 ~ 1 0 μm である。接着剤層 1 5 の厚さが 3 ~ 1 0 μm であると、基材層 1 1 とアルミ箔 1 2 とを十分高い接着力で接着させるので、電池外装用積層体 1 0 を絞り成形または張出成形しても、稜線部や変形部での接着が維持され、基材層 1 1 とアルミ箔 1 2 とが層間剥離することがない。

【 0 0 2 4 】

アルミ箔 1 2 の薄膜コーティング層 1 4 と、ポリプロピレン又はポリエチレンからなる最内層 1 3 との接着には接着剤を使用してもよいし、使用しなくてもよいが、接着剤を使用すると、リチウムイオン電池の電解液が接着剤の接着強度を低下させることがあるので、アルミ箔 1 2 と最内層 1 3 との接着には接着剤を使用しないことが好ましい。

40

接着剤を使用しない場合には、アルミ箔の薄膜コーティング層 1 4 である水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂を使用するのが好ましい。この場合、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂やエポキシ基含有ポリオレフィン樹脂などと熱接着性が高いので、押出ラミネートや熱ラミネートにより、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂やエポキシ基含有ポリオレフィン樹脂などのヒートシール剤を介して、アルミ箔 1 2 の薄膜コーティング層 1 4 と最内層 1 3 とを接着させることができる。

【 0 0 2 5 】

また、接着剤を使用する場合の接着剤としては、例えば、ウレタン系接着剤、エポキシ

50

系接着剤、酸変性ポリオレフィンなどが使用できる。また、酸変性ポリオレフィンとしては、無水マレイン酸変性ポリプロピレンを用いることが好ましい。無水マレイン酸変性ポリプロピレンを用いると、接着性及び長期の接着性能が高くなるので好ましい。

【0026】

上記の電池用外装容器20では、使用している電池外装用積層体10の引張破断伸度が50%以上であり、さらに、電池外装用積層体10のアルミ箔12の厚さおよび接着剤層15, 16の厚さが最適化されているため、電池外装用積層体10を絞り成形や張出成形によりトレーを成形した際、コーナ部Cが十分に引き伸ばされるため、破断することがなく、ピンホールは発生しない。また、基材層11とアルミ箔12との接着力が十分に高く、引き伸ばしの際の応力に屈することがないので、剥離を防止できる。

10

【実施例】

【0027】

(測定方法)

・積層体の引張破断伸度の測定方法：JIS K7127「プラスチック - 引張特性の試験方法 - 第3部：フィルム及びシートの試験条件」に規定された測定方法により測定した。

・アルミ箔と最内層との接着強度の測定方法：JIS C6471「フレキシブルプリント配線板用銅積層板試験方法」に規定された引き剥がし測定方法A(90°方向引き剥がし)により測定した。

・ピンホール破断発生率の測定方法：50×50mmサイズで深さが6ないし10mmの範囲内の所定の深さの冷間成形による絞り成形品を50個成形し、目視によりピンホールを測定した。

20

・電解液強度保持率の測定方法：作製した電池外装用積層体を用いて、50×50mm(ヒートシール幅が5mm)の4方袋に製袋して、その中にLiPF₆を1mol/リットル添加したプロピレンカーボネート(PC)/ジエチルカーボネート(DEC)電解液に純水を0.5wt%添加して、それを2cc計量し、充填して包装した。この4方袋を60のオープンに100時間保管後、アルミ箔とポリプロピレン(PP)フィルムとの層間接着強度(k2)を測定する。

ここで、事前に測定しておいた、電解液に暴露する前のアルミ箔とポリプロピレン(PP)フィルムとの層間接着強度(k1)と、電解液に暴露した後の層間接着強度(k2)との比率を電解液強度保持率 $K = (k2 / k1) \times 100 (\%)$ とした。

30

(測定装置)

・引張破断伸度の測定装置：メーカー名：島津製作所、型式：AUTOGRAPH AGS 100A引張試験装置

・接着強度の測定装置：メーカー名：島津製作所、型式：AUTOGRAPH AGS 100A引張試験装置

【0028】

(実施例1)

ポリアミド(ナイロン)樹脂からなる厚みが25μmの基材層と、厚みが40μmのアルミ箔とを(エポキシ系接着剤を含有する)ウレタン系接着剤からなる接着剤層7μmを介して積層した。

40

このアルミ箔の最内層面に、水酸基を有するポリビニルアルコールの骨格を持つ非結晶ポリマー(日本合成化学(株)製、商品名：Gポリマー樹脂)を3wt%、及びフッ化クロム(III)を1wt%溶かした水溶液を用いて1μmの厚みで塗布し、薄膜コーティング層を積層し、更に200のオープンにて加熱乾燥の処理をした。

さらに、アルミ箔の薄膜コーティング層の上に、酸変性ポリプロピレン系ヒートシール剤を3g/m²で塗布し、その上にポリプロピレン層30μmをラミネート加工して実施例1の電池外装用積層体10を作製した。

この実施例1の電池外装用積層体10から引張破断伸度の測定用の試験片を採取し、MD方向およびTD方向の引張破断伸度を測定した。また、この実施例1の電池外装用積層

50

体 10 で 6 mm および 8 mm 深さの絞り成形を 50 回行って、ピンホール破断の発生数を計測し、ピンホール破断発生率を求めた。また、この実施例 1 の電池外装用積層体 10 からアルミ箔と最内層との接着強度の測定用の試験片を採取し、アルミ箔と最内層との接着強度を測定した。それらの測定結果を表 1 に示す。

また、実施例 1 の電池外装用積層体について、電解液強度保持率 K を測定した結果は、 $K = 85\%$ であった。

【0029】

(実施例 2)

アルミ箔の最内層面に、水酸基を有するポリビニルアルコールの骨格を持つ非結晶ポリマー（日本合成化学（株）製、商品名：G ポリマー樹脂）を 3 wt %、及びフッ化クロム（III）を 1 wt % 溶かした水溶液を用いて 3 μ m の厚みで塗布し、薄膜コーティング層を積層し、更に 200 のオープンにて加熱乾燥の処理をした。

この薄膜コーティング層を示差熱分析装置で、融点を確認したところ、融点のピークが無いことから架橋していることが解った。図 4 に、薄膜コーティング層を示差熱分析装置で測定した結果を示す。

さらに、アルミ箔の薄膜コーティング層の上に、酸変性ポリプロピレン系ヒートシール剤を 3 g / m² で塗布した以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 の電池外装用積層体 10 を得て、引張破断伸度の測定、ピンホール破断発生率の測定、およびアルミ箔と最内層との接着強度の測定を実施した。それらの測定結果を表 1 に示す。また、実施例 2 の電池外装用積層体について、電解液強度保持率 K を測定した結果は、 $K = 78\%$ であった。

【0030】

(比較例 1)

アルミ箔に薄膜コーティング層を積層しない以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 の電池外装用積層体 10 を得て、引張破断伸度の測定、ピンホール破断発生率の測定、およびアルミ箔と最内層との接着強度の測定を実施した。それらの測定結果を表 1 に示す。

また、比較例 1 の電池外装用積層体について、電解液強度保持率 K を測定した結果は、 $K = 10\%$ 以下であり、アルミ箔と最内層とが剥離現象（デラミ）を起した。

【0031】

(比較例 2)

アルミ箔の最内層面に、水酸基を有するポリビニルアルコールの骨格を持つ非結晶ポリマー（日本合成化学（株）製、商品名：G ポリマー樹脂）を 3 wt %、及びフッ化クロム（III）を 1 wt % 混ぜた塗料を用いて 1 μ m の厚みで塗布し、薄膜コーティング層を積層し、その後に加熱乾燥の処理をしなかった以外は実施例 1 と同様にして比較例 2 の電池外装用積層体 10 を得て、引張破断伸度の測定、ピンホール破断発生率の測定、およびアルミ箔と最内層との接着強度の測定を実施した。それらの測定結果を表 1 に示す。

【0032】

【表 1】

	薄膜コーティング層の厚み [μ m]	引張破断伸度		ピンホール 破断発生率 [個数/全数]	アルミ箔と最内層 との接着強度 [N/inch]
		MD方向 [%]	TD方向 [%]		
実施例 1	1	85	90	0/50	24
実施例 2	3	80	84	0/50	26
比較例 1	なし	83	87	0/50	25
比較例 2	1	35	22	4/50	5

【0033】

実施例 1 および実施例 2 は、水酸基を有するポリビニルアルコールの骨格を持つ非結晶ポリマー（日本合成化学（株）製、商品名：G ポリマー樹脂）を 3 wt %、及びフッ化ク

ロム（ＩＩＩ）を１ｗｔ％混ぜた塗料を用いてアルミ箔の最内層面に塗布し、薄膜コーティング層を積層してあることから、アルミ箔と最内層との接着強度が２０Ｎ／ｉｎｃｈ以上であるので、引張破断伸度がＭＤ方向、ＴＤ方向のいずれも５０％を超えており、ピンホール破断発生率が低く、リチウム電池の電解液に対しても耐性があり、耐圧強度も高かった。

一方、比較例１では、アルミ箔と最内層との接着強度が２０Ｎ／ｉｎｃｈ以上であり、引張破断伸度が高く、ピンホール破断も発生しなかったが、電解液耐性が無く、剥離現象（デラミ）を起した。

また、比較例２では、アルミ箔と最内層との接着強度が２０Ｎ／ｉｎｃｈ未満である為、引張破断伸度が低く、電解液耐性も低く、ピンホール破断も発生した。

【００３４】

（実施例３）

厚みが５μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムと厚みが２５μｍのポリアミド（ナイロン）フィルム層とが、３ｇ／ｍ^２で塗布されたウレタン系接着剤層を介して積層してなる基材層と、厚みが４０μｍのアルミ箔とを、エポキシ系接着剤を含有するウレタン系接着剤層７μｍを介して積層した。

このアルミ箔の最内層面に、水酸基を有するポリビニルアルコールの骨格を持つ非結晶ポリマー（日本合成化学（株）製、商品名：Ｇポリマー樹脂）を３ｗｔ％、及びフッ化クロム（ＩＩＩ）を１ｗｔ％溶かした水溶液を用いて３μｍの厚みで塗布し、その上に酸変性ポリプロピレン系ヒートシール剤を３ｇ／ｍ^２で塗布し、その後にポリプロピレン層４０μｍを熱ラミネートされた事からなる、４層構成の実施例３の電池外装用積層体を作製した。

この実施例３の電池外装用積層体から引張破断伸度の測定用の試験片を採取し、ＭＤ方向およびＴＤ方向の引張破断伸度を測定した。また、この実施例３の電池外装用積層体で８ｍｍおよび１０ｍｍ深さの絞り成形を５０回行って、ピンホール破断の発生数を計測し、ピンホール破断発生率を求めた。また、電解液強度保持率を測定した。それらの測定結果を表２に示す。

【００３５】

（実施例４）

最内層のポリプロピレン層の厚みを３０μｍにした以外は、実施例３と同様にして実施例４の電池外装用積層体を得て、引張破断伸度の測定、ピンホール破断発生率の測定、および電解液強度保持率の測定を実施した。それらの測定結果を表２に示す。

（比較例３）

アルミニウムの不動態化性能を付与する物質であるフッ化クロムを添加していない薄膜コーティング層を形成するための塗布液を用いた以外は、実施例３と同様にして、比較例３の電池外装用積層体を得た後、引張破断伸度の測定、ピンホール破断発生率の測定、および電解液強度保持率の測定を実施した。それらの測定結果を表２に示す。

【００３６】

【表２】

	薄膜コーティング層の厚み [μm]	引張破断伸度		ピンホール 破断発生率 [個数／全数]	電解液強度 保持率 [%]
		MD方向 [%]	TD方向 [%]		
実施例３	１	８３	９２	０／５０	８３
実施例４	１	８６	８５	０／５０	８１
比較例３	１	８４	９２	０／５０	４８

【００３７】

実施例３および実施例４は、アルミ箔とシーラント（最内層）との接着強度が高いため

、引張破断伸度が高く、また電解液強度保持率の値が高いので耐電解液性が優れており、更に耐圧強度も十分であり、ピンホール破断発生率が低かった。

一方、比較例 3 では、アルミニウムの不動態化性能を付与する物質であるフッ化クロムを添加していない塗布液を用いて薄膜コーティング層を形成した為、電解液強度保持率の値が低く耐電解液性能が十分ではなかった。

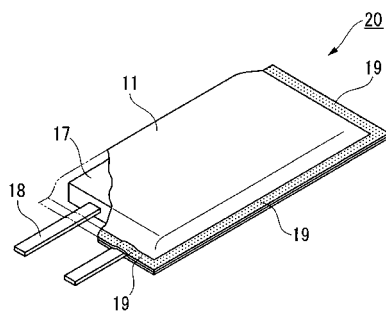
【符号の説明】

【 0 0 3 8 】

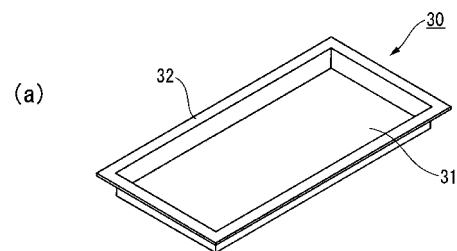
1 0 ... 電池外装用積層体、1 1 ... 基材層、1 2 ... アルミ箔、1 3 ... 最内層、1 4 ... 薄膜コーティング層、1 5 , 1 6 ... 接着剤層、1 7 ... リチウムイオン電池、1 8 ... 電極、1 9 ... 側縁部、2 0 ... 電池用外装容器、3 0 ... 電池用載置容器、3 5 ... 電池用収納容器。

10

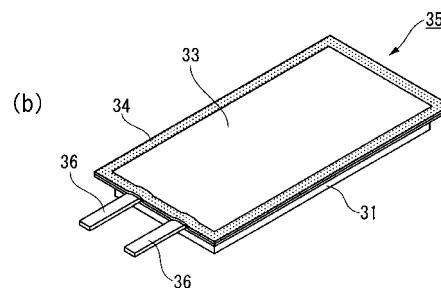
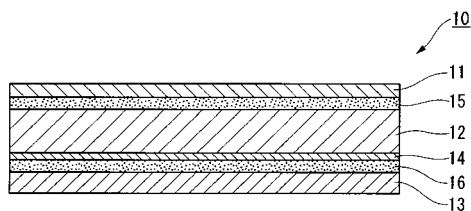
【 図 1 】



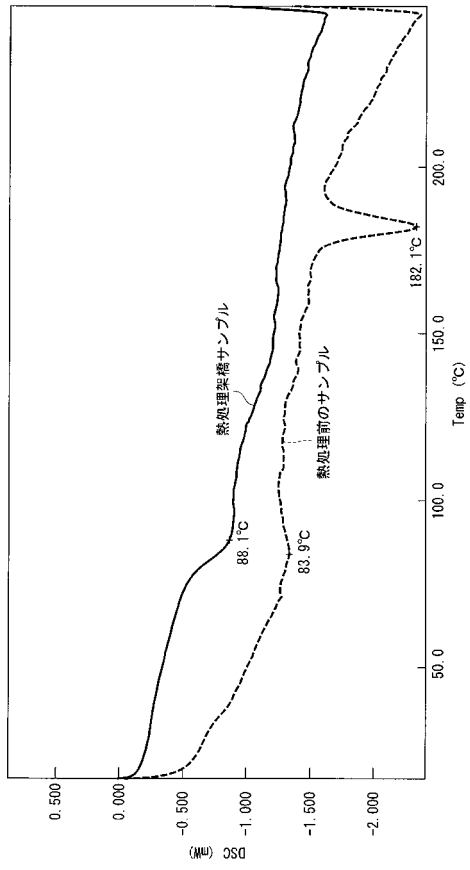
【 図 3 】



【 図 2 】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 山田 雅子
東京都新宿区西新宿一丁目23番7号 藤森工業株式会社内
- (72)発明者 松山 岳生
東京都新宿区西新宿一丁目23番7号 藤森工業株式会社内

審査官 増山 慎也

- (56)参考文献 特開平11-149909(JP,A)
特開2001-030407(JP,A)
特開2005-288996(JP,A)
特開2010-102935(JP,A)
特開2007-073402(JP,A)
特開2008-262804(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|------|
| H01M | 2/02 |
| H01G | 9/08 |