

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-206101

(P2009-206101A)

(43) 公開日 平成21年9月10日(2009.9.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 2/08 (2006.01)	HO 1M 2/08 K	5HO11
HO 1M 2/02 (2006.01)	HO 1M 2/02 K	5HO29
HO 1M 2/06 (2006.01)	HO 1M 2/06 K	5HO43
HO 1M 2/34 (2006.01)	HO 1M 2/34 B	
HO 1M 10/36 (2006.01)	HO 1M 10/00 1O2	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2009-118385 (P2009-118385)  
 (22) 出願日 平成21年5月15日(2009.5.15)  
 (62) 分割の表示 特願2003-283295 (P2003-283295)  
 の分割  
 原出願日 平成15年7月31日(2003.7.31)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-228430 (P2002-228430)  
 (32) 優先日 平成14年8月6日(2002.8.6)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000002897  
 大日本印刷株式会社  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100111659  
 弁理士 金山 聡  
 (72) 発明者 望月 洋一  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 大日本印刷株式会社内  
 (72) 発明者 奥下 正隆  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 5H011 AA10 AA13 CC02 CC06 CC10  
 DD13 FF02 FF04 GG01 GG09  
 HH02 HH13 HH19

最終頁に続く

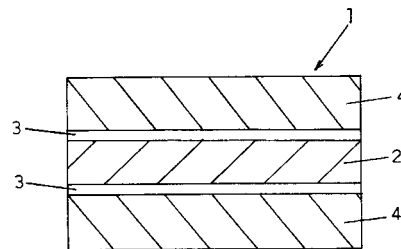
(54) 【発明の名称】 リチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 リチウム電池用包装体の金属箔からなるバリアー層とリチウム電池本体から突設される金属端子との短絡を防止して安定した状態で密封することができるリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムを提供する。

【解決手段】 正極および負極の各々に接続された金属端子を外側に突出した状態で挟持して周縁熱接着部で密封した内層に熱接着性を有するポリオレフィン系樹脂と金属箔からなるバリアー層とを少なくとも備えた包装体の前記周縁熱接着部の前記内層と前記金属端子との間に介在させるリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムであって、該リチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム1は二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム2の両面にポリオレフィン層4を有し、該ポリオレフィン層の少なくとも一方が酸変性ポリオレフィン層であることを特徴とするリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

正極および負極の各々に接続された金属端子を外側に突出した状態で挟持して周縁熱接着部で密封した内層に熱接着性を有するポリオレフィン系樹脂と金属箔からなるバリアー層とを少なくとも備えた包装体の前記周縁熱接着部の前記内層と前記金属端子との間に介在させるリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムであって、該リチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムは二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムの両面にポリオレフィン層を有し、該ポリオレフィン層の少なくとも一方が酸変性ポリオレフィン層であることを特徴とするリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

**【請求項 2】**

前記二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムの両面の前記ポリオレフィン層が同一樹脂および同一厚さの酸変性ポリオレフィン層であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

**【請求項 3】**

前記酸変性ポリオレフィン層が不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリエチレンで形成されていることを特徴とする請求項 1、2 のいずれかに記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

**【請求項 4】**

前記酸変性ポリオレフィン層が不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリプロピレンで形成されていることを特徴とする請求項 1、2 のいずれかに記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

**【請求項 5】**

前記ポリオレフィン層の前記少なくとも一方の酸変性ポリオレフィン層が充填剤を含有した充填剤含有層であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

**【請求項 6】**

前記二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムの両面に接着促進剤層を形成したことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

**【請求項 7】**

前記接着促進剤層がイソシアネート成分からなる接着促進剤により形成されていることを特徴とする請求項 6 記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

**【請求項 8】**

前記イソシアネート成分がポリメリックMDI、トリイソシアネートモノマーから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

**【請求項 9】**

前記接着促進剤層がアミノ化フェノール重合体、三価クロム化合物、および、リン化合物を含有する接着促進剤により形成されていることを特徴とする請求項 6 記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

**【請求項 10】**

正極と負極と電解質とを収納し、前記正極および負極の各々に接続された金属端子を突出するように挟持して周縁熱接着部で密封した内層に熱接着性を有するポリオレフィン系樹脂と金属箔からなるバリアー層とを少なくとも備えた包装体からなるリチウム電池において、前記包装体の前記周縁熱接着部の前記内層と前記金属端子との間に請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムを介在させたことを特徴とするリチウム電池。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

10

20

30

40

50

本発明は、電解質（液体や固体電解質）を有するリチウム電池本体を包装する包装材料に関し、さらに詳しくは、前記リチウム電池本体を包装する包装体と前記リチウム電池本体の正極および負極の各々に接続されて前記包装体の外部に突設される金属端子との間に介在させて、前記包装体と前記金属端子および前記包装体同士を接着するリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池とは、リチウム2次電池ともいわれ、電解質として固体高分子、ゲル状高分子、液体などからなり、リチウムイオンの移動で起電する電池であって、正極・負極活性物質が高分子ポリマーからなるものを含むものである。リチウム2次電池の構成は、正極集電材（アルミニウム、ニッケル）/正極活性物質層（金属酸化物、カーボンブラック、金属硫化物、電解液、ポリアクリロニトリル等の高分子正極材料）/電解質（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、炭酸ジメチル、エチルメチルカーボネート等のカーボネート系電解液、リチウム塩からなる無機固体電解質、ゲル電解質）/負極活性物質層（リチウム金属、合金、カーボン、電解液、ポリアクリロニトリルなどの高分子負極材料）/負極集電材（銅、ニッケル、ステンレス）からなるリチウム電池本体およびそれらを包装する包装体等からなる。リチウム2次電池の用途としては、パソコン、携帯端末（携帯電話、PDA等）、ビデオカメラ、電気自動車、エネルギー貯蔵用蓄電池、ロボット、衛星等に用いられる。なお、本明細書においては、前記正極集電材と正極活性物質層とを正極、前記負極集電材と負極活性物質層とを負極と呼称する。

10

20

【0003】

前記リチウム電池の外装体としては、金属をプレス加工して円筒状ないし直方体状に容器化した金属製缶、あるいは、プラスチックフィルム、アルミニウム等の金属箔を積層した積層体を袋状等に加工した袋体（以下、包装体と呼称する）などが用いられている。

【0004】

ところで、金属製缶からなる外装体はリジッドであり、これにより電池自体の形状が決められるために、たとえば、これを携帯電話に用いる場合には、携帯電話本体の寸法が電池の形状で決り、携帯電話の形状を自由に設計することができないといった問題があり、柔軟性を有するために携帯電話本体の形状をある程度自由に設計できることから前記包装体が用いられる傾向にある。さらにまた、前記包装体が用いられる傾向にある理由としては、電池が高温下で使用されて内部圧力が異常に高まった場合、金属製缶からなる外装体は、爆発、発火が起こるまで外装体が耐えるために危険であるといった問題があるのに対して、熱接着部で密封される前記包装体は前記熱接着部が剥離して内部圧力を逃がす安全弁の働きをするために電池としての機能は失われるものの金属製缶からなる外装体に比べて爆発、発火の危険性を少なくすることができるためでもある。

30

【0005】

前記包装体としては、リチウム電池としての必要な物性、加工性、経済性等から、図2に示すように少なくとも基材層A1、アルミニウム等の金属箔からなるバリアー層A2、熱接着性樹脂層A3を積層した積層体Aが用いられ、この積層体Aを図3(a)に示すように袋状〔図3(a)上はピロータイプの包装袋であるが三方タイプ、四方タイプ等の包装袋であってもよい〕に加工して前記リチウム電池本体およびこれの正極および負極との各々に接続された金属端子31を外側に突出した状態で収納し、開口部を熱接着して密封するなり、あるいは、この積層体Aを図4(a)に示すように前記熱接着性樹脂層が内側に位置するようにプレス成形して凹部を形成し、この凹部に前記リチウム電池本体およびこれの正極および負極との各々に接続された金属端子31を外側に突出した状態で収納すると共に別途用意したシート状の前記積層体A（図示せず）の前記熱接着性樹脂層が前記凹部側に位置するようにして前記凹部を被覆すると共に周縁を熱接着して密封することにより図3(b)、あるいは、図4(b)に示すリチウム電池10として用いられている。なお、符号Sは熱接着部を示す。

40

【0006】

50

前記包装体（前記積層体 A）を構成する前記熱接着性樹脂層 A 3 としては、前記熱接着性樹脂層 A 3 同士の熱接着性と共に前記リチウム電池本体から前記包装体の外部に突設される金属端子 3 1 との熱接着性が求められ、金属との接着性に優れる酸変性ポリオレフィン樹脂、たとえば、不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリオレフィン樹脂、エチレンないしプロピレンとアクリル酸、または、メタクリル酸との共重合体、あるいは、金属架橋ポリオレフィン樹脂などが用いられていた。

#### 【0007】

しかしながら、前記包装体（前記積層体 A）を構成する前記熱接着性樹脂層 A 3 に前記酸変性ポリオレフィン樹脂を用いると、一般的なポリオレフィン系樹脂（炭素と水素とからなる直鎖状あるいは分枝鎖状のオレフィン系樹脂を意味し、以下一般ポリオレフィン系樹脂と呼称する）と比較して滑り性が悪く、袋状に加工する際にシワが入るといった問題やプレス成形して凹部を形成する際にピンホールやクラックが発生する虞があるといった問題があり、これに代わるものとして前記熱接着性樹脂層 A 3 には一般ポリオレフィン系樹脂を用い、この一般ポリオレフィン系樹脂と前記金属端子 3 1 との両方に熱接着可能な上記したような酸変性ポリオレフィン樹脂の単層ないしこれを少なくとも一方の表層に形成した複層からなるリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム（以下、接着性フィルムと呼称する場合がある）を前記金属端子と前記熱接着性樹脂層との間に介在させて熱接着して密封する方法が採用されるようになってきた。

10

#### 【0008】

具体的に説明すると、図 5 に示すように電解質を注入する前のリチウム電池本体 3 0 は前記リチウム電池本体 3 0 から前記包装体の外部に突設される金属端子 3 1（図 3（b）、図 4（b）参照）とからなり、たとえば、該金属端子 3 1 の両面に上記した酸変性ポリオレフィン樹脂単層からなる金属端子部密封用接着性フィルム 1' が仮着シールにより固定される。そして、たとえば、プレス成形して凹部を形成した図 4（a）に示す積層体 A の前記凹部に前記リチウム電池本体 3 0 を収納すると共に、別途用意したシート状の前記積層体 A（図示せず）で前記凹部を被覆して前記リチウム電池本体 3 0 の前記金属端子 3 1 を備える周縁を含む 3 つの周縁を熱接着して後に 1 つの未接着部の周縁から電解質を注入し、その後前記未接着部を熱接着して密封することにより図 4（b）に示すリチウム電池 1 0 となる。

20

#### 【0009】

ところで、前記リチウム電池 1 0 の前記金属端子 3 1 は前記接着性フィルム 1' を備えた部位で前記包装体（前記積層体 A）に挟持された状態で熱接着されるが、前記金属端子 3 1 はその厚さが少なくとも 50 μm 程度、巾としては少なくとも 2.5 mm 程度あり、前記金属端子 3 1 の両側部の空隙を前記接着性フィルム 1' と前記包装体（前記積層体 A）の前記熱接着性樹脂層 A 3 で埋めて密封状態を確保するためには熱接着するための熱と圧力が必要となるが、これにより前記接着性フィルム 1' と前記包装体（前記積層体 A）の前記熱接着性樹脂層 A 3 とが加圧部の外に押出されて前記加圧部が薄肉となり、また、一般に金属端子の両側端部には小幅に裁断するとき数 μm ~ 数十 μm のバリが発生しており、これが原因となり前記包装体（前記積層体 A）のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層 A 2 と前記金属端子 3 1 とが接触して短絡する虞があった。

30

40

#### 【0010】

また、たとえば、前記金属端子 3 1 の両面に用いる前記接着性フィルム 1' として、酸変性ポリオレフィン樹脂層 / 二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム / 酸変性ポリオレフィン樹脂層からなる構成のものを用いた場合には、上記した短絡するという現象は酸変性ポリオレフィン樹脂単層のものに比べて良化するが、水蒸気バリアー性の点で酸変性ポリオレフィン樹脂単層のものに比べて劣り、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを透過して侵入した水蒸気が電解質と反応してフッ化水素を生成し、電池寿命を短くする等の虞があった。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0011】

そこで本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであって、正極および負極の各々に接続された金属端子を外側に突出した状態で挟持して周縁熱接着部で密封した内層に熱接着性を有するポリオレフィン系樹脂（一般ポリオレフィン系樹脂）と金属箔からなるバリアー層とを少なくとも備えた包装体において、前記包装体のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層と金属端子との短絡を防止して安定した状態で密封することができると共に水蒸気バリアー性においても優れ、かつ、層間接着強度（以下、ラミネート強度と呼称する）の強いリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムを提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明者は、上記課題を達成するために、請求項1記載の本発明は、正極および負極の各々に接続された金属端子を外側に突出した状態で挟持して周縁熱接着部で密封した内層に熱接着性を有するポリオレフィン系樹脂と金属箔からなるバリアー層とを少なくとも備えた包装体の前記周縁熱接着部の前記内層と前記金属端子との間に介在させるリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムであって、該リチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムは二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムの両面にポリオレフィン層を有し、該ポリオレフィン層の少なくとも一方が酸変性ポリオレフィン層であることを特徴とするものである。このように構成することにより、金属端子を挟持して熱接着して密封する周縁熱接着部において、水蒸気バリアー性に優れ、かつ、酸変性ポリオレフィン層は金属端子との熱接着性に優れるために安定した状態で密封することができると共に二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムは耐熱性に優れるために薄肉となることなく残るために前記包装体のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層と金属端子との短絡を防止（絶縁性に優れ）することができる金属端子部密封用接着性フィルムを得ることができる。

## 【0013】

また、請求項2記載の本発明は、請求項1記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムにおいて、前記二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムの両面の前記ポリオレフィン層が同一樹脂および同一厚さの酸変性ポリオレフィン層であることを特徴とするものである。このように構成することにより、カールのないフラットな接着性フィルムを得ることができると共に、同一樹脂とすることにより前記接着性フィルムを使用する際に、酸変性ポリオレフィン層は金属端子との熱接着性に優れると共に、一般ポリオレフィン系樹脂との熱接着性にも優れるために、包装体側と金属端子側とを確認する必要がなく、利便性に優れた接着性フィルムとすることができる。

## 【0014】

また、請求項3記載の本発明は、請求項1、2のいずれかに記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムにおいて、前記酸変性ポリオレフィン層が不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリエチレンで形成されていることを特徴とするものである。

## 【0015】

また、請求項4記載の本発明は、請求項1、2のいずれかに記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムにおいて、前記酸変性ポリオレフィン層が不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリプロピレンで形成されていることを特徴とするものである。

## 【0016】

上記請求項3、4のいずれかに記載の構成とすることにより、エチレンないしプロピレンとアクリル酸、または、メタクリル酸との共重合体等の酸変性ポリオレフィンに比べて、水蒸気バリアー性や耐熱性に優れた金属端子部密封用接着性フィルムとすることができる。

## 【0017】

また、請求項5記載の本発明は、請求項1記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムにおいて、前記ポリオレフィン層の前記少なくとも一方の酸変性ポリオレフィン層が充填剤を含有した充填剤含有層であることを特徴とするものである。このように構成することにより、充填剤がスペーサー（Spacer）として機能するために、前記包装

10

20

30

40

50

体のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層と金属端子との短絡を一層防止することができる（一層絶縁性に優れたリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムとすることができる）。

【0018】

また、請求項6記載の本発明は、請求項1～5のいずれかに記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムにおいて、前記二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムの両面に接着促進剤層を形成したことを特徴とするものである。

【0019】

また、請求項7記載の本発明は、請求項6記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムにおいて、前記接着促進剤層がイソシアネート成分からなる接着促進剤により形成されていることを特徴とするものである。

10

【0020】

また、請求項8記載の本発明は、請求項7記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムにおいて、前記イソシアネート成分がポリメリックMDI、トリイソシアネートモノマーから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするものである。

【0021】

また、請求項9記載の本発明は、請求項6記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムにおいて、前記接着促進剤層がアミノ化フェノール重合体、三価クロム化合物、および、リン化合物を含有する接着促進剤により形成されていることを特徴とするものである。

20

【0022】

上記請求項6～9のいずれかに記載の構成とすることにより、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムと酸変性ポリオレフィン層との間の層間強度を向上させることができる。特に、接着促進剤層を請求項8記載の接着促進剤、あるいは、請求項9の接着促進剤により形成することにより、層間強度を一層向上させることができる。

【0023】

また、請求項10記載の本発明は、正極と負極と電解質とを収納し、前記正極および負極の各々に接続された金属端子を突出するように挟持して周縁熱接着部で密封した内層に熱接着性を有するポリオレフィン系樹脂と金属箔からなるバリアー層とを少なくとも備えた包装体からなるリチウム電池において、前記包装体の前記周縁熱接着部の前記内層と前記金属端子との間に請求項1～9のいずれかに記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムを介在させたことを特徴とするものである。このように構成することにより、絶縁性や密封性に優れると共に水蒸気バリアー性においても優れ、結果として高性能なリチウム電池とすることができる。

30

【発明の効果】

【0024】

本発明は、従来技術の項で説明した接着性フィルムに比べて、リチウム電池の金属端子部を熱接着により密封する際に、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムが熱により溶融して薄肉となることなく残るので絶縁性に優れたリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムを提供することができる。また、密封性に優れると共に水蒸気バリアー性にも優れるラミネート強度の強いリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムを提供することができる。さらに、酸変性ポリオレフィン層を充填剤含有層とすることにより、充填剤がスペーサー（Spacer）として機能するために、前記包装体のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層と金属端子との短絡を一層防止することができるという効果を奏する。

40

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明にかかるリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムの代表的な層構成を図解的に示す図である。

【図2】リチウム電池に用いる包装体の基本的な層構成を図解的に示す図である。

50

【図3】リチウム電池に用いる包装体の一実施例を説明する図である。

【図4】リチウム電池に用いる包装体の他の実施例を説明する図である。

【図5】リチウム電池の金属端子部に用いるリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムの設け方の一例を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

最初に本発明に供するリチウム電池の包装体について説明する。前記包装体としては、図2に示す、少なくとも基材層A1、アルミニウム等の金属箔からなるバリアー層A2、一般ポリオレフィン系樹脂からなる熱接着性樹脂層A3を積層した積層体Aが用いられ、前記基材層A1としては二軸延伸ポリエチレンフィルムや二軸延伸ナイロンフィルム、あるいは、これらの積層体を挙げることができ、その厚さとしては概ね6~30 $\mu$ m程度である。また、前記バリアー層A2としては、アルミニウムやニッケル、ステンレスなどの金属箔を挙げることができ、その厚さとしては概ね15~80 $\mu$ m程度である。また、前記熱接着性樹脂層A3を形成する一般ポリオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン-ブテン共重合体等のエチレン系樹脂、ホモポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体等のプロピレン系樹脂の単体ないし混合物を挙げることができ、その厚さとしては概ね20~100 $\mu$ mである。

10

【0027】

次に、上記の本発明について、図面等を用いて以下に詳述するが、リチウム電池の形態等は従来技術で説明した形態と同じであり、従来技術の図を用いて説明するものとする。図1は本発明にかかるリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムの代表的な層構成を図解的に示す図、図2はリチウム電池に用いる包装体の基本的な層構成を図解的に示す図、図3はリチウム電池に用いる包装体の一実施例を説明する図、図4はリチウム電池に用いる包装体の他の実施例を説明する図、図5はリチウム電池の金属端子部に用いるリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムの設け方の一例を説明する図であり、図中の1、1'はリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム、2は二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム、3は接着促進剤層、4は酸変性ポリオレフィン層、10はリチウム電池、30はリチウム電池本体、31は金属端子、Aは積層体、A1は基材層、A2は金属箔からなるバリアー層、A3は熱接着性樹脂層をそれぞれ示す。

20

30

【0028】

図1は本発明にかかるリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムの代表的な層構成を図解的に示す図であって、リチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム1は二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム2の両面に接着促進剤層3を介して酸変性ポリオレフィン層4を積層したものである。

【0029】

前記二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム(以下、PENと呼称する)2は表1に示すように、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETと呼称する)や上記した包装体の熱接着性樹脂層A3を形成する一般ポリオレフィン系樹脂や前記接着性フィルム1の酸変性ポリオレフィン層4を形成する酸変性ポリオレフィン樹脂と比べて融点・ガラス転移点において優れるためにリチウム電池本体30(図5参照)に突設された金属端子31(図5参照)に前記接着性フィルム1を図5に示すように仮着して固定し、図4(b)に示すように包装体と周縁を熱接着すると包装体の内層である一般ポリオレフィン系樹脂からなる前記熱接着性樹脂層A3(図2参照)と前記接着性フィルム1の前記酸変性ポリオレフィン層4は熱と圧力により加圧部の外に押出され、前記加圧部が薄肉となる虞があるが、前記PEN2は薄肉となることなく残ると共に金属端子のバリに対する耐突刺し性においても優れるために包装体のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層A2(図2参照)と前記金属端子31とが短絡することを防止することができる。

40

【0030】

また、前記PEN2は前記PETに比べて水蒸気バリアー性に優れる(水蒸気透過度が

50

小さい) ために、水蒸気のリチウム電池内部への侵入を防止することができて電池寿命を設計通りの寿命とすることができる。前記PEN2の厚さとしては、6 $\mu$ m以上であり、好ましくは12~25 $\mu$ mである。6 $\mu$ m未満では短絡の虞があり、25 $\mu$ m超ではコスト対効果(短絡防止効果)において顕著な向上効果が見られない。また、前記PEN2の表面には必要に応じて、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理等の周知の易接着手段を講じることができるものである。

【0031】

【表1】

表1

	PEN	PET	PO	PA
融点	269℃	258℃	100~ 160℃	90~ 150℃
ガラス転移点	121℃	78℃	————	————
水蒸気透過度	6.7	21.3	5~15	6~20

※PO: 包装体の熱接着性樹脂層A3を形成する一般ポリオレフィン系樹脂の意

※PA: 金属端子部密封用接着性フィルム1の酸変性ポリオレフィン層4を形成する酸変性ポリオレフィン樹脂の意

※水蒸気透過度: 25 $\mu$ mのフィルムをJISZ0208に準拠。

単位はg/m<sup>2</sup>・24hrである。

10

20

30

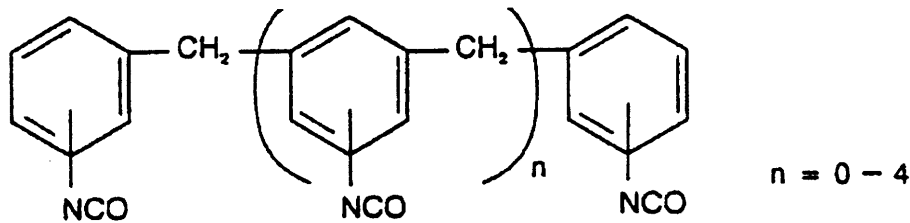
40

【0032】

次に、前記接着促進剤層3について説明する。前記接着促進剤層3は前記PEN2と前記酸変性ポリオレフィン層4とを強固に接着する目的で設けるものであり、イソシアネート系、ポリエチレンジイミン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリブタジエン系等の周知の接着促進剤を用いることができるが、実験の結果では、トリイソシアネートモノマー、ポリメリックMDIから選ばれたイソシアネート成分からなるものがラミネート強度に優れ、かつ、電解液浸漬後のラミネート強度の低下が少なかった。特にトリイソシアネートモノマーであるトリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネートやポリメリックMDIであるポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(NCO含有率が約30%、粘度が200~700mPa・s)からなる接着促進剤を用いた場合に最も良好な結果を得ることができた。次いで、同じくトリイソシアネートモノマーであるトリス(p-イソシアネートフェニル)チオfosフェイトや、ポリエチレンジイミン系を主剤とし、ポリカルボジイミドを架橋剤とした2液硬化型の接着促進剤が良好な結果を示すものであった。前記接着促進剤層3の形成は、パーコート法、ロールコート法、グラビアコート法等の周知の塗布法で塗布・乾燥することにより形成することができ、塗布量としては、トリイソシアネートからなる接着促進剤の場合は、20~100mg/m<sup>2</sup>、好ましくは40~60mg/m<sup>2</sup>であり、ポリメリックMDIからなる接着促進剤の場合は、40~150mg/m<sup>2</sup>、好ましくは60~100mg/m<sup>2</sup>であり、ポリエチレンジイミン系を主剤とし、ポリカルボジイミドを架橋剤とした2液硬化型の接着促進剤の場合は、5~50mg/m<sup>2</sup>、好ましくは10~30mg/m<sup>2</sup>である。なお、トリイソシアネートモノマーは、1分子中にイソシアネート基を3個持つモノマーであり、ポリメリックMDIは、MDIおよびMDIが重合したMDIオリゴマーの混合物であり、下記式(1)で示されるものである。

【0033】

## 【化 1】



10

## 【0034】

また、前記接着促進剤層3としては、アミノ化フェノール重合体、三価クロム化合物、および、リン化合物を含有する接着促進剤を用いて形成することもでき、形成方法としては、パーコート法、ロールコート法、グラビアコート法等の周知の塗布法で塗布・乾燥することにより形成することができる。まず、アミノ化フェノール重合体について説明する。アミノ化フェノール重合体としては、公知のものを広く使用することができ、たとえば、下記式(2)、(3)、(4)、(5)で表される繰返し単位からなるアミノ化フェノール重合体を挙げることができる。なお、式中のXは水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリル基ないしベンジル基を示す。また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はヒドロキシル基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基を示し、同じ基であってもよいし、異なる基であってもよいものである。

20

## 【0035】

下記式(2)~(5)において、X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>で示されるアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖または分枝鎖状アルキル基を挙げることができる。また、X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>で示されるヒドロキシアルキル基としては、たとえば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシ基が1個置換された炭素数1~4の直鎖ないし分枝鎖状アルキル基を挙げることができる。なお、下記式(2)~(5)におけるXは水素原子、ヒドロキシル基、および、ヒドロキシアルキル基のいずれかであるのが好ましい。

30

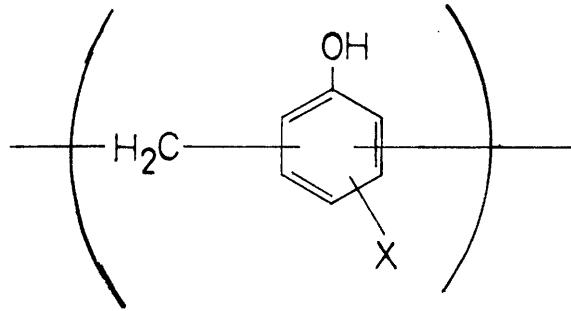
## 【0036】

また、下記式(2)、(4)で表されるアミノ化フェノール重合体は、繰返し単位を約80モル%以下、好ましくは繰返し単位を約25~約55モル%の割合で含むアミノ化フェノール重合体である。また、アミノ化フェノール重合体の数平均分子量は、好ましくは約500~約100万、より好ましくは約1000~約2万である。アミノ化フェノール重合体は、たとえば、フェノール化合物ないしナフトール化合物とホルムアルデヒドとを重縮合して下記式(2)ないし(4)で表される繰返し単位からなる重合体を製造し、次いで、この重合体にホルムアルデヒドおよびアミン(R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NH)を用いて水溶性官能基(-CH<sub>2</sub>NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)を導入することにより製造される。アミノ化フェノール重合体は、1種ないし2種以上混合して用いることができる。

40

## 【0037】

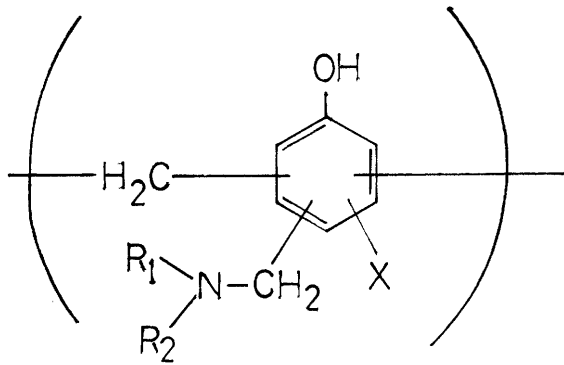
【化2】



10

【0038】

【化3】

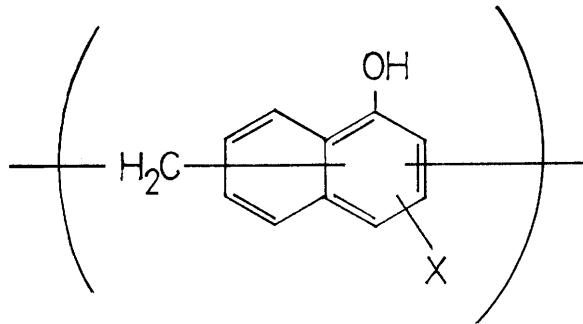


20

30

【0039】

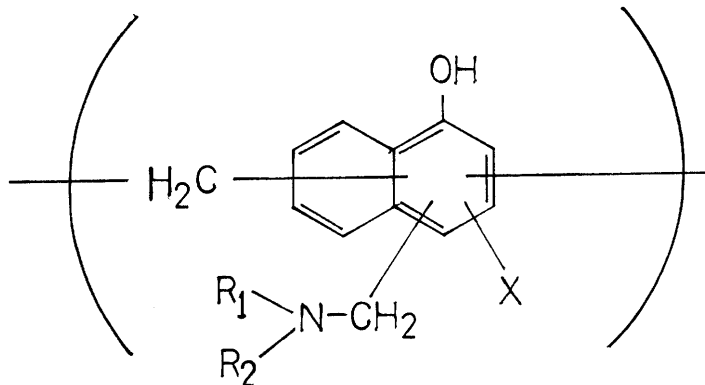
【化4】



10

【0040】

【化5】



30

【0041】

次に、三価クロム化合物について説明する。三価クロム化合物としては、公知のものを広く使用することができ、たとえば、硝酸クロム、フッ化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、蔞酸クロム、重リン酸クロム、クロム酸アセチルアセテート、塩化クロム、硫酸カリウムクロム等を挙げることができ、好ましくは硝酸クロム、フッ化クロムである。

40

【0042】

次に、リン化合物について説明する。リン化合物としては、公知のものを広く使用することができ、たとえば、リン酸、ポリリン酸等の縮合リン酸およびこれらの塩等を挙げることができる。ここで、前記塩としては、たとえば、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩を挙げることができる。

【0043】

そして、アミノ化フェノール重合体、三価クロム化合物、および、リン化合物を含有する接着促進剤を用いて形成する前記接着促進剤層3としては、 $1\text{ m}^2$ 当たり、アミノ化フェノール重合体が約1～約200mg、三価クロム化合物がクロム換算で約0.5～約50mg、および、リン化合物がリン換算で約0.5～約50mgの割合で含有されている

50

のが適当であり、アミノ化フェノール重合体が約5～約150mg、三価クロム化合物がクロム換算で約1.0～約40mg、および、リン化合物がリン換算で約1.0～約40mgの割合で含有されているのがより好ましい。この場合の乾燥温度としては、150～250、好ましくは170～250で、加熱処理（焼付け）するのが適当である。さらに、図1に示す積層構成とした後に酸変性ポリオレフィン層4を構成する樹脂の軟化点を超える温度で後加熱処理を行なうと著しく層間接着強度を向上させることができる。

#### 【0044】

なお、アミノ化フェノール重合体、三価クロム化合物、および、リン化合物を含有する接着促進剤を用いて形成する前記接着促進剤層3の場合、図1に示す積層構成において、前記接着促進剤層3と前記酸変性ポリオレフィン層4との層間に、上記で説明したイソシアネート成分からなる接着促進剤層を設けてもよいものである。このように構成することにより、上記した後加熱処理を行なうことなく、層間接着強度を著しく向上させることができる。

10

#### 【0045】

次に、前記酸変性ポリオレフィン層4について説明する。前記酸変性ポリオレフィン層4は前記金属端子31（図5参照）および包装体の内層である一般ポリオレフィン系樹脂からなる前記熱接着性樹脂層A3（図2参照）と熱接着するために設ける層であり、前記熱接着性樹脂層A3（図2参照）に用いる樹脂種により適宜選択して用いる必要があるが、従来技術の項で説明した酸変性ポリオレフィン樹脂を用いることができ、再度例示するならば、不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリオレフィン樹脂、エチレンないしプロピレンとアクリル酸、または、メタクリル酸との共重合体、あるいは、金属架橋ポリオレフィン樹脂等であり、必要に応じてブテン成分、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、非晶質のエチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-オレフィン共重合体等を5%以上添加してもよいものである。また、前記酸変性ポリオレフィン層4は、上記した酸変性ポリオレフィン樹脂をTダイ押出機から前記接着促進剤層3を形成した前記PEN2上に加熱溶融押出しすることにより形成するものであるが、前記接着促進剤層3と前記酸変性ポリオレフィン層4との接着性を向上させる目的で、Tダイ押出機から加熱溶融押出しされた前記酸変性ポリオレフィン樹脂の前記接着促進剤層3と当接する面に、必要に応じてオゾン処理を施してもよいものである。特に、前記接着促進剤層3がイソシアネート系の場合に、このオゾン処理を施すことによりラミネート強度が顕著に向上する。前記酸変性ポリオレフィン層4の厚さとしては、10μm以上であり、好ましくは20～50μmである。10μm未満では、押出し溶融樹脂の熱量が不足するために十分なラミネート強度が得られず、結果として十分なシール強度を得ることができず、50μm超では接着性フィルムの総厚が増し、端面からの水蒸気バリアー性が低下すると共にコスト対効果（ラミネート強度、シール強度）において顕著な向上効果が見られない。

20

30

#### 【0046】

また、前記酸変性ポリオレフィン層4の少なくとも前記金属端子31（図5参照）側となる層を充填剤を含有した充填剤含有層とすることができる。このように充填剤を含有した層とすることにより、充填剤がスペーサー（Spacer）として機能するために、前記包装体のアルミニウム等の金属箔からなるバリアー層と金属端子、特に金属端子のバリとの短絡を一層防止することができる。充填剤の平均粒径としては、0.1～35μm、好ましくは5.0～30μm、さらに好ましくは10～25μmの範囲のものであって、その含有量としては、酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して5～30質量部、好ましくは10～20質量部である。この理由としては、充填剤の平均粒径が0.1μm未満の場合、充填剤含有層を形成する酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して充填剤を30質量部超含有させないと包装体の金属箔からなるバリアー層と金属端子のバリとの短絡を防止することができないばかりか、金属端子と十分な接着強度を得ることができない虞が生じ、また、充填剤の平均粒径が35μm超の場合、充填剤含有層を形成する酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して充填剤の含有量を0超5質量部未満に調節しても包装体の金属箔からなるバリアー層と金属端子のバリとの短絡を防止することが

40

50

できない虞と、金属端子と十分な接着強度を得ることができない虞が生じるからである。

【0047】

前記充填剤としては、無機系、有機系のいずれも用いることができ、無機系充填剤としては、たとえば、炭素（カーボン、グラファイト）、シリカ、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、酸化鉄、シリコンカーバイド、酸化ジルコニウム、珪酸ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミ酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム等を挙げることができ、有機系充填剤としては、たとえば、フッ素樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物、メラミン・ホルムアルデヒド縮合物、ポリメタクリル酸メチル架橋物、ポリエチレン架橋物等を挙げることができるが、形状の安定性、剛性、内容物耐性の点から酸化アルミニウム、シリカ、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物が好ましく、特にこの中でも球状の酸化アルミニウム、シリカがより好ましい。前記充填剤の酸変性ポリオレフィン樹脂への混合方法としては、予めバンパリーミキサー等で両者をメルトブレンドし、マスターバッチ化したものを所定の混合比にする方法、あるいは、酸変性ポリオレフィン樹脂との直接混合方法のいずれであってもよいものである。

10

【0048】

また、前記酸変性ポリオレフィン層4は、必要に応じて顔料を添加して着色層としてもよいものである。これに用いる顔料としては、無機系の各種顔料を用いることができるが、一般に電池の内部に使用されている材料であり、電解液に対する溶出の虞がなく、また、着色効果が大きく接着性を阻害しない程度の添加量で十分な着色効果を得られると共に熱で溶融することがなく添加した樹脂の見かけの溶融粘度を高くすることができ、熱接着時（シール時）に加圧部が薄肉となることを防止してシール強度の低下を防ぐことができるなどの理由から、上記充填剤で例示した炭素（カーボン、グラファイト）が好ましく、その添加量としては、たとえば、平均粒径が約0.03 $\mu$ mのカーボンブラックを使用した場合、樹脂100重量部に対して0.05~0.3重量部、好ましく0.1~0.2重量部である。このように前記酸変性ポリオレフィン層4を着色層とすることにより、前記接着性フィルム1の有無をセンサーで検知可能なもの、あるいは、目視で検査可能なものとすることができる。なお、前記充填剤含有層と前記着色層とは、同じ酸変性ポリオレフィン層であってもよいが、異なる酸変性ポリオレフィン層とするのが酸変性ポリオレフィン層の熱接着性を阻害しない意味から好ましい。

20

30

【0049】

さらに、前記接着性フィルム1としたときのフラット性や利便性を考慮すると、前記PEN2の両面は、共に前記酸変性ポリオレフィン層4とし、同一樹脂で同一厚さに形成するのが好ましい。なお、今までは、前記PEN2の両面に前記酸変性ポリオレフィン層4を設けた構成で説明してきたが、これは説明する上で本発明のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムの代表的な層構成を挙げたものであって、本発明のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムはこれに限るものではなく、前記PEN2のいずれか一方の面に本発明のリチウム電池の包装体で説明した低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン-ブテン共重合体等のエチレン系樹脂、ホモポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体等のプロピレン系樹脂の単体ないし混合物などの一般ポリオレフィン系樹脂を用いてもよいものである。

40

【0050】

また、今までは、前記接着性フィルム1の前記金属端子への設け方として、図5に示す正極および負極との各々に接続された前記金属端子31のそれぞれの両面にそれぞれ前記接着性フィルム1を設けた例で説明してきたが、図示はしないが前記接着性フィルム1の前記金属端子31への設け方としては、2つの前記金属端子31を横断するように両面に設けてもよいし、また、前記金属端子31の各々に巻き付けてもよいものである。

【0051】

50

次に、本発明について、以下に実施例を挙げてさらに詳しく説明する。まず、リチウム電池の包装体となる積層体について説明する。該積層体としては、本発明の接着性フィルムを構成するポリオレフィン層によりポリエチレン仕様とポリプロピレン仕様とに大別される。

**【0052】**

〔ポリエチレン仕様の積層体の作製〕

予め、フェノール樹脂、フッ化クロム（三価）化合物、リン酸の3成分からなる化成処理液で両面を化成処理（リン酸クロメート処理）したアルミニウム箔（40 μm厚さ）の一方の面と25 μm厚さの二軸延伸ナイロンフィルムとをウレタン系接着剤を介して積層し、前記アルミニウム箔の他方の面と30 μm厚さの線状低密度ポリエチレンフィルムとを酸変性ポリエチレン樹脂（不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリエチレン）でサンドイッチラミネーションすると共に、熱風により前記酸変性ポリエチレン樹脂の軟化点以上の温度に加熱して実施例に供するポリエチレン仕様の積層体を作製した。

10

**【0053】**

〔ポリプロピレン仕様の積層体の作製〕

線状低密度ポリエチレンフィルムに代えてポリプロピレンフィルム（ランダムコポリマー）を用い、酸変性ポリエチレン樹脂に代えて酸変性ポリプロピレン樹脂（不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリプロピレン）を用い、熱風による加熱を前記酸変性ポリプロピレン樹脂の軟化点以上の温度にした以外は上記したポリエチレン仕様と同様に作製して実施例に供するポリプロピレン仕様の積層体を作製した。なお、後述する各種評価試験においては、前記積層体の線状低密度ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルム（ランダムコポリマー）をシーラントフィルムと呼称し、接着性フィルムを構成するポリオレフィン層の樹脂種（ポリエチレン系、ポリプロピレン系）により、ポリエチレン仕様とポリプロピレン仕様の積層体を適宜使い分けて使用した。

20

**【0054】**

〔リチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムの作製〕

**【実施例1】****【0055】**

両面コロナ放電処理を施したPEN（12 μm）の一方の面にトリフェニルメタン - 4, 4', 4'' - トリイソシアネートの接着促進剤（以下、T1と呼称する）を固形分として50 mg/m<sup>2</sup>塗布すると共にカーボンブラックを0.15重量部添加したマレイン酸変性ポリプロピレン（以下、PPaと呼称する）をTダイ押出機で30 μm厚さに押し出し塗布し、その後PEN（12 μm）の他方の面にT1を固形分として50 mg/m<sup>2</sup>塗布すると共にPPaをTダイ押出機で30 μm厚さに押し出し塗布し、その後45 で72時間エージング処理をして本発明の接着性フィルムを得た。

30

**【実施例2】****【0056】**

厚さを9 μm厚さのPENを用いた以外は実施例1と同様にして本発明の接着性フィルムを得た。

**【実施例3】**

40

**【0057】**

厚さを6 μm厚さのPENを用いた以外は実施例1と同様にして本発明の接着性フィルムを得た。

**【実施例4】****【0058】**

PPaに代えてカーボンブラックを0.15重量%添加したマレイン酸変性ポリエチレン（以下、PEaと呼称する）を用いた以外は実施例1と同様にして本発明の接着性フィルムを得た。

**【実施例5】****【0059】**

50

接着促進剤をT1に代えてトリス(p-イソシアネートフェニル)チオフォスフェイトを用いた以外は実施例1と同様にして本発明の接着性フィルムを得た。

【実施例6】

【0060】

接着促進剤をT1に代えてポリエチレンイミンを用い、塗布量を固形分として20mg/m<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様にして本発明の接着性フィルムを得た。

【実施例7】

【0061】

接着促進剤をT1に代えてポリエチレンイミンを主剤とし、ポリカルボジイミドを架橋剤とした2液硬化型の接着促進剤を用い、塗布量を固形分として20mg/m<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様にして本発明の接着性フィルムを得た。

10

【実施例8】

【0062】

接着促進剤をT1に代えてアミノ基グラフトアクリル樹脂エマルジョンとエポキシ樹脂エマルジョンとの混合物からなる接着促進剤を用いた以外は実施例1と同様にして本発明の接着性フィルムを得た。

【実施例9】

【0063】

接着促進剤をT1に代えてポリエステル系樹脂を主剤とし、イソシアネート(TDIのアダクト)を架橋剤とした2液硬化型の接着促進剤を用いた以外は実施例1と同様にして本発明の接着性フィルムを得た。

20

【実施例10】

【0064】

接着促進剤をT1に代えてポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを用いた以外は実施例1と同様にして本発明の接着性フィルムを得た。

【実施例11】

【0065】

両面コロナ放電処理を施したPEN(6μm)の一方の面にT1を固形分として50mg/m<sup>2</sup>塗布すると共に球状シリカ(平均粒径25μm)を10質量部添加したPPaをTダイ押出機で30μm厚さに押し出し塗布し、その後にPEN(6μm)の他方の面にT1を固形分として50mg/m<sup>2</sup>塗布すると共にPPaをTダイ押出機で30μm厚さに押し出し塗布し、その後45で72時間エージング処理をして本発明の接着性フィルムを得た。

30

【実施例12】

【0066】

両面コロナ放電処理を施したPEN(12μm)の両面にアミノ化フェノール重合体、三価クロム化合物、および、リン化合物を含有する接着促進剤を逐次、クロム換算で10mg/m<sup>2</sup>塗布すると共に逐次200で焼付け乾燥して後に、一方の面にカーボンブラックを0.15重量部添加したPPaをTダイ押出機で30μm厚さに押し出し塗布し、その後に他方の面にPPaをTダイ押出機で30μm厚さに押し出し塗布し、その後180

40

【0067】

〔比較例1〕

PENに代えて12μm厚さのPETを用いた以外は実施例1と同様にして比較例とする接着性フィルムを得た。

【0068】

〔比較例2〕

PENに代えて9μm厚さのPETを用いた以外は実施例2と同様にして比較例とする接着性フィルムを得た。

【0069】

50

## 〔比較例 3〕

P E Nに代えて6  $\mu$ m厚さのP E Tを用いた以外は実施例 3と同様にして比較例とする接着性フィルムを得た。

## 【0070】

## 〔比較例 4〕

70  $\mu$ m厚さのP P aフィルムを接着性フィルムとした。

## 【0071】

## 〔比較例 5〕

70  $\mu$ m厚さのP E aフィルムを接着性フィルムとした。

## 【0072】

上記で作製した実施例 1 ~ 4、11、および、比較例 1 ~ 5の接着性フィルムを用いて、絶縁性および水蒸気バリアー性、耐熱収縮性、洩れの有無を下記の評価方法にて評価し、その結果を纏めて表 2 に示した。

## 【0073】

(1) 絶縁性：上記で作製した包装体となる積層体および接着性フィルムを裁断して60 mm角のテストサンプルを作製し、前記積層体のシーラントフィルム面同士を対向して前記積層体を配置すると共に、幅が4 mm、長さが80 mm、厚さが100  $\mu$ mのニッケル箔（金属端子）を2枚の接着性フィルムの中に挟持した状態で前記積層体間に挿入すると共に前記ニッケル箔と前記積層体のアルミニウム箔にテストの端子を接続し、この状態で前記ニッケル箔の長さ方向に直交する方向に7 mm幅の熱板でシール（シール条件：190、1.0 MPa）して、前記ニッケル箔と前記積層体のアルミニウム箔とが短絡するまでの時間を測定し、120秒以上を絶縁性優良として 印で示し、15秒以上120秒未満を絶縁性良好として 印で示し、8秒以上15秒未満を絶縁性可として 印で示し、8秒未満を絶縁性に劣るとして×印で示した。

(2) 水蒸気バリアー性：上記で作製した包装体となる積層体を裁断して100 × 120 mmの積層体テストサンプルを作製すると共に、接着性フィルムを裁断して15 × 120 mmの接着性フィルムテストサンプルを作製した。前記積層体テストサンプルを前記積層体のシーラントフィルム面同士が対向するように2つ折りすると共に120 mm長さの端辺側に2枚の前記接着性フィルムテストサンプルを重ねて挿入し、その後に対向する両端辺および前記接着性フィルムテストサンプルを挿入した端辺を熱板でそれぞれシール（シール条件：190、1.0 MPa、3秒）して、対向する両端辺にそれぞれ10 mm幅の熱接着部を形成すると共に、前記接着性フィルムテストサンプルを挿入した端辺に7 mm幅の熱接着部を形成した三方シール包装袋を作製した。なお、包装袋内には3 gの混合液〔エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ジメチルカーボネート = 1/1/1（容積比）〕を封入した。その後、前記7 mm幅の熱接着部を3 mm幅となるようにトリミングした包装袋を60、90% RHの恒温恒湿槽に10日間保管して、前記混合液の水分増加量を測定し、水分増加量が100 ppm未満を水蒸気バリアー性優良として 印で示し、100 ppm以上140 ppm未満の水分増加量を水蒸気バリアー性良好として 印で示し、140 ppm以上200 ppm未満の水分増加量を水蒸気バリアー性において使用可として 印で示した。

(3) 耐熱収縮性：上記で作製した包装体となる積層体および接着性フィルムを裁断して60 mm角のテストサンプルを作製し、前記積層体のシーラントフィルム面同士を対向して前記積層体を配置すると共に、幅が4 mm、長さが80 mm、厚さが100  $\mu$ mのニッケル箔（金属端子）を2枚の接着性フィルムの中に挟持した状態で前記接着性フィルムが前記積層体から2 mm突出するように前記積層体間に挿入し、この状態で前記ニッケル箔の長さ方向に直交する方向に7 mm幅の熱板でシール（シール条件：190、1.0 MPa、3秒）して、接着性フィルムの突出させた部分の波打ちを目視で評価すると共に金属端子部の接着性フィルムのシール部側への収縮度合いを評価し、接着性フィルムの波打ちがなく1 mm未満の熱収縮である場合を耐熱収縮性良好として 印で示し、接着性フィルムの波打ちがあり1 mm以上の熱収縮である場合を耐熱収縮性不良として×印で示し、

10

20

30

40

50

接着性フィルムの波打ちがあるものの1mm未満の収縮である場合を耐熱収縮性では使用可として印で示した。

(4) 洩れの有無：上記で作製した包装体となる積層体を裁断して60×160mmの積層体テストサンプルを作製すると共に、接着性フィルムを裁断して15×60mmの接着性フィルムテストサンプルを作製した。前記積層体テストサンプルを前記積層体のシーラントフィルム面同士が対向するように2つ折りすると共に60mm長さの端辺側に幅が4mm、長さが20mm、厚さが100μmのニッケル箔（金属端子）と同寸法のリン酸クロメート処理を施したアルミニウム箔（金属端子）とを接触しないように離れた状態で平行に2枚の接着性フィルムの間挟持した状態で挿入し、3つの端辺を熱板でシール（シール条件：190℃、1.0MPa、3秒）して、7mm幅の熱接着部を有する三方シール包装袋を作製した。なお、包装袋内には、3gの電解液〔6フッ化リン酸リチウムを混合液〔エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1/1（容積比）に溶解し、1モル/リットルの6フッ化リン酸リチウム溶液としたもの〕を封入した。その後、この包装袋を80℃恒温槽に24時間保管して、金属端子および接着性フィルムからの電解液の洩れの有無を目視で評価した。

【0074】

【表2】

表2

	絶縁性	水蒸気バリアー性	耐熱収縮性	洩れの有無
実施例1	◎	◎	○	無
実施例2	◎	◎	○	無
実施例3	○	◎	○	無
実施例4	◎	◎	○	無
実施例11	◎	◎	○	無
比較例1	◎	△	○	無
比較例2	○	△	○	無
比較例3	△	○	△	無
比較例4	×	◎	×	無
比較例5	×	◎	×	無

【0075】

表2からも明らかのように、実施例1～4、11に示した本発明の接着性フィルムは、比較例1～5の接着性フィルムに比べていずれも、絶縁性、水蒸気バリアー性、耐熱収縮性において優れた性能を示した。なお、耐熱収縮性とは、接着性フィルムの波打ちや熱収縮に関することであり、通常、接着性フィルムは包装体の端辺から2mm程度突出した状態で熱接着されるものであるが、金属端子をリチウム電池の包装体側へ折り畳んで使用する場合に、接着性フィルムに波打ちや熱収縮が発生すると包装体の端面において露出する金属箔からなるバリアー層と金属端子が接触し短絡する虞があり、これを防止することができる性能を示すものである。

【0076】

上記で作製した実施例1、4～10、12の接着性フィルムを用いて、初期ラミネート強度および電解液に浸漬後のラミネート強度（耐電解液ラミネート強度）、洩れの有無（上記した方法）を下記の評価方法にて評価し、その結果を纏めて表3に示した。

【0077】

(5) 初期ラミネート強度：接着性フィルムを15mm幅に裁断し、酢酸エチルを接着界面に塗布しながら端面より部分剥離した後、テンシロンにて引張り速度50mm/分で測定し、その時の平均強度を測定値とした。

(6) 耐電解液ラミネート強度：接着性フィルムを30×70mmの矩形状に裁断し、こ

れを上記した電解液（1モル/リットルの6フッ化リン酸リチウム溶液）に7日間ドブ漬けた後に取出して両端を7.5mmずつトリミングして15×70mmとしたものを上記した初期ラミネート強度と同様に部分剥離した後、テンシロンにて引張り速度50mm/分で測定し、その時の平均強度を測定値とした。

【0078】

【表3】

表3

	ラミネート強度 (N/15mm)		洩れの有無
	初期	耐電解液	
実施例1	6.0	5.0	無
実施例4	3.9	3.7	無
実施例5	6.0	2.8	無
実施例6	5.6	2.0	無
実施例7	6.4	3.3	無
実施例8	3.0	1.5	無
実施例9	5.7	1.0	無
実施例10	5.9	4.9	無
実施例12	8.0	6.5	無

10

20

【0079】

表3からも明らかのように、トリイソシアネートモノマーであるトリフェニルメタン-4,4',4"-トリイソシアネートやポリメリックMDIであるポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートからなる接着促進剤、ポリエチレンイミンを主剤とし、ポリカルボジイミドを架橋剤とした2液硬化型の接着促進剤、トリス(p-イソシアネートフェニル)チオフォスフェイトからなる接着促進剤が電解液に浸漬後においても優れたラミネート強度を示し、中でも、アミノ化フェノール重合体、三価クロム化合物、および、リン化合物を含有する接着促進剤が電解液に浸漬後においても特に優れたラミネート強度を示した。

30

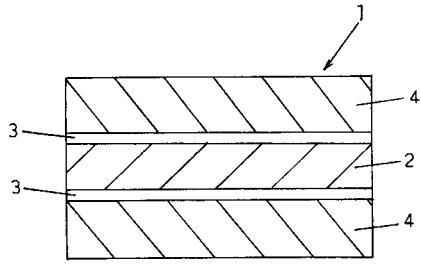
【符号の説明】

【0080】

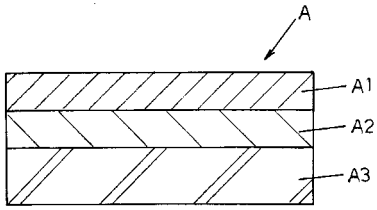
- 1, 1' リチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム
- 2 二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム
- 3 接着促進剤層
- 4 酸変性ポリオレフィン層
- 10 リチウム電池
- 30 リチウム電池本体
- 31 金属端子
- A 積層体
- A1 基材層
- A2 金属箔からなるバリアー層
- A3 熱接着性樹脂層

40

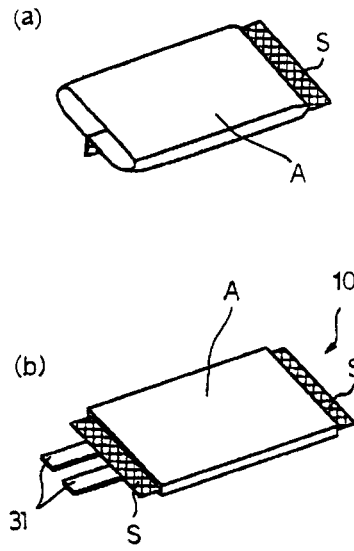
【 図 1 】



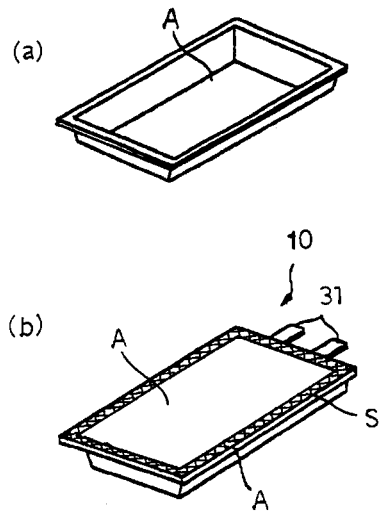
【 図 2 】



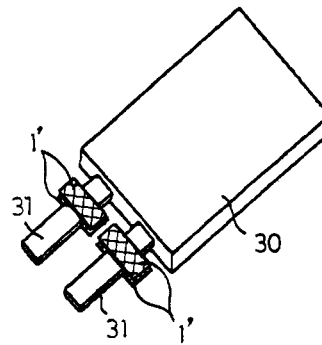
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



## 【手続補正書】

【提出日】平成21年6月1日(2009.6.1)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極および負極の各々に接続された金属端子を外側に突出した状態で挟持して周縁熱接着部で密封した内層に熱接着性を有するポリオレフィン系樹脂と金属箔からなるバリアー層とを少なくとも備えた包装体の前記周縁熱接着部の前記内層と前記金属端子との間に介在させるリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムであって、該リチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムは二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムの両面にポリオレフィン層を有し、該ポリオレフィン層の少なくとも一方が酸変性ポリオレフィン層であることを特徴とするリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

【請求項2】

前記二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムの両面の前記ポリオレフィン層が同一樹脂および同一厚さの酸変性ポリオレフィン層であることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

【請求項3】

前記酸変性ポリオレフィン層が不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリエチレンで形成されていることを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

【請求項4】

前記酸変性ポリオレフィン層が不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリプロピレンで形成されていることを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

【請求項5】

前記ポリオレフィン層の前記少なくとも一方の酸変性ポリオレフィン層が充填剤を含有した充填剤含有層であることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルム。

【請求項6】

正極と負極と電解質とを収納し、前記正極および負極の各々に接続された金属端子を突出するように挟持して周縁熱接着部で密封した内層に熱接着性を有するポリオレフィン系樹脂と金属箔からなるバリアー層とを少なくとも備えた包装体からなるリチウム電池において、前記包装体の前記周縁熱接着部の前記内層と前記金属端子との間に請求項1～5のいずれかに記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムを介在させたことを特徴とするリチウム電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正4】

- 【補正対象書類名】明細書
- 【補正対象項目名】0020
- 【補正方法】削除
- 【補正の内容】
- 【手続補正5】
- 【補正対象書類名】明細書
- 【補正対象項目名】0021
- 【補正方法】削除
- 【補正の内容】
- 【手続補正6】
- 【補正対象書類名】明細書
- 【補正対象項目名】0022
- 【補正方法】削除
- 【補正の内容】
- 【手続補正7】
- 【補正対象書類名】明細書
- 【補正対象項目名】0023
- 【補正方法】変更
- 【補正の内容】
- 【0023】

また、請求項6記載の本発明は、正極と負極と電解質とを収納し、前記正極および負極の各々に接続された金属端子を突出するように挟持して周縁熱接着部で密封した内層に熱接着性を有するポリオレフィン系樹脂と金属箔からなるバリアー層とを少なくとも備えた包装体からなるリチウム電池において、前記包装体の前記周縁熱接着部の前記内層と前記金属端子との間に請求項1～5のいずれかに記載のリチウム電池金属端子部密封用接着性フィルムを介在させたことを特徴とするものである。このように構成することにより、絶縁性や密封性に優れると共に水蒸気バリアー性においても優れ、結果として高性能なリチウム電池とすることができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AJ15 AK02 AK05 AL08 AL12 AM03 AM11 BJ04 CJ05  
DJ02 DJ03 DJ05 EJ12  
5H043 AA04 AA07 CA08 DA10 GA22 GA24 GA32 GA33 HA12 KA11  
KA24 KA28 KA38 KA39