

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5866878号  
(P5866878)

(45) 発行日 平成28年2月24日 (2016. 2. 24)

(24) 登録日 平成28年1月15日 (2016. 1. 15)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 5/18 (2006. 01)

C O 8 J 5/18 C F D

H O 1 M 2/02 (2006. 01)

H O 1 M 2/02 K

B 3 2 B 27/36 (2006. 01)

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 15/09 (2006. 01)

B 3 2 B 15/09

C O 8 L 67/02 (2006. 01)

C O 8 L 67/02

請求項の数 11 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2011-187257 (P2011-187257)  
 (22) 出願日 平成23年8月30日 (2011. 8. 30)  
 (65) 公開番号 特開2012-77292 (P2012-77292A)  
 (43) 公開日 平成24年4月19日 (2012. 4. 19)  
 審査請求日 平成26年8月18日 (2014. 8. 18)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-200607 (P2010-200607)  
 (32) 優先日 平成22年9月8日 (2010. 9. 8)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003159  
 東レ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  
 (72) 発明者 田中 照也  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
 式会社滋賀事業場内  
 (72) 発明者 真鍋 功  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
 式会社滋賀事業場内  
 (72) 発明者 高橋 弘造  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株  
 式会社滋賀事業場内  
 審査官 松岡 美和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリブチレンテレフタレートフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

25 におけるフィルムの突き刺し変位が3～8 mm、フィルムの固有粘度が1.00  
 ～1.80 dl/gであり、かつ、フィルムの厚みが15～30 μmであって、

フィルムの全成分100質量%において、ポリエステル系エラストマーを0.01質量  
 %以上10質量%以下含有することを特徴とするポリブチレンテレフタレートフィルム。

【請求項 2】

前記ポリエステル系エラストマーが、共重合成分としてポリブチレンテレフタレート  
 を有することを特徴とする、請求項1に記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

【請求項 3】

前記ポリエステル系エラストマーが、共重合成分としてポリブチレンテレフタレート、  
 並びにポリエーテルを有する、請求項1または2に記載のポリブチレンテレフタレ  
 ートフィルム。

【請求項 4】

前記ポリエステル系エラストマーが、共重合成分としてポリブチレンテレフタレート、  
 並びに、他のポリエステルを有する、請求項1または2に記載のポリブチレンテレフタ  
 レートフィルム。

【請求項 5】

未延伸フィルム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ポリブチ  
 レンテレフタレートフィルム。

## 【請求項 6】

25 におけるフィルム長手方向および幅方向の破断強度が30～100MPaである、請求項1から5のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

## 【請求項 7】

フィルム長手方向および幅方向の25 における破断伸度が400～800%である、請求項1から6のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

## 【請求項 8】

少なくとも片面に易接着層を有する、請求項1から7のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

## 【請求項 9】

電池外装用に用いられる、請求項1から8のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

## 【請求項 10】

医薬包装用に用いられる、請求項1から8のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

## 【請求項 11】

請求項1から10のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルムの少なくとも片面に金属層を有する、ポリブチレンテレフタレート部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はポリブチレンテレフタレートフィルムに関し、突き刺し変位が大きいため、金属箔貼り合わせ用、電池外装用、特に電解質（固体、液体）を有するリチウムイオン2次電池に好適に使用できる電池外装用ポリブチレンテレフタレート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、リチウムイオン2次電池ともいわれ、液状、ゲル状高分子、固体高分子、ポリマー電解質などをもち、リチウムイオンの移動で電流を発生する電池であって、正極・負極活性物質が高分子からなるものを含むものである。リチウムイオン2次電池の構成としては、正極集電材（アルミ、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）/電解質層（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、エチレン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等の高分子負極材料）/負極集電材（銅、ニッケル、ステンレス）及びそれらを包装する外装体からなる。近年ではリチウム電池の用途は多岐に渡っており、パソコン、携帯端末装置（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、衛星等に小型大容量電源として用いられている。

## 【0003】

リチウム電池の外装体としては、金属をプレス加工し円筒状または直方体状に容器化した金属製缶、あるいは、最外層/アルミニウム/シーラント層から構成される多層フィルムを袋状にしたものが用いられている。しかしながら、金属製缶においては容器外壁が剛直であるため、電池自体の形状が決められてしまい、ハードウエア側を電池に合わせ設計するため、該電池を用いるハードウエアの寸法が電池により決定されてしまうなどデザインに制約ができてしまうという問題があるため、多層フィルムからなる袋状の外装体が好まれるようになってきている。リチウム電池の外装体として要求される物性・機能としては防湿性、耐内容物性（内容物として使用する電解液などの化合物に対する耐性）、成形性等であるが、これらを満足するフィルム素材として現在使用されているものとしては、

例えばポリアミドフィルム / ポリエステルフィルムの貼り合わせなどが用いられている (特許文献 1 参照)。また、ポリエステルフィルム単体として成形性に優れたフィルム提案されている (特許文献 2 参照)。これらの課題は、特に加工工程として金型による絞り加工を伴うリチウム電池包装材料において顕著であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 9 - 115428 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 362953 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 に記載の発明の構成では、工程が煩雑となり、経済性、防湿性、加工時の耐内容物性の点で不十分であった。また特許文献 2 に記載の発明の構成では、電池外装用として深絞り要求が高まる中、アルミ追従性、成型性のさらなる向上が望まれていた。

【0006】

本発明の課題は上記した問題点を解消することにある。すなわち、加工工程として金型による絞り加工を伴うリチウム電池包装材料において優れた成形性、高強度を有するリチウム電池外装用に特に好ましく用いることのできる、ポリブチレンテレフタレートフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するための本発明は、以下の構成を有する。

(1) 25 におけるフィルムの突き刺し変位が  $3 \sim 8 \text{ mm}$ 、フィルムの固有粘度が  $1.00 \sim 1.80 \text{ dl/g}$  であり、かつ、フィルムの厚みが  $15 \sim 30 \mu\text{m}$  であって、

フィルムの全成分 100 質量%において、ポリエステル系エラストマーを 0.01 質量%以上 10 質量%以下含有することを特徴とするポリブチレンテレフタレートフィルム。

(2) 前記ポリエステル系エラストマーが、共重合成分としてポリブチレンテレフタレートを有することを特徴とする、(1) に記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

(3) 前記ポリエステル系エラストマーが、共重合成分としてポリブチレンテレフタレート、並びにポリエーテルを有する、(1) または (2) に記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

(4) 前記ポリエステル系エラストマーが、共重合成分としてポリブチレンテレフタレート、並びに、他のポリエステルを有する、(1) または (2) に記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

(5) 未延伸フィルムであることを特徴とする、(1) から (4) のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

(6) 25 におけるフィルム長手方向および幅方向の破断強度が  $30 \sim 100 \text{ MPa}$  である、(1) から (5) のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

(7) フィルム長手方向および幅方向の 25 における破断伸度が  $400 \sim 800\%$  である、(1) から (6) のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

(8) 少なくとも片面に易接着層を有する、(1) から (7) のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

(9) 電池外装用に用いられる、(1) から (8) のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

(10) 医薬包装用に用いられる、(1) から (8) のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルム。

(11) (1) から (10) のいずれかに記載のポリブチレンテレフタレートフィルムの少なくとも片面に金属層を有する、ポリブチレンテレフタレート部材。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明のポリブチレンテレフタレートフィルムは、電池外装用フィルムとして好適に使用することができる。特に突き刺し変位や破断強度が大きいため、加工性に優れた電池外装用部材を作製することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

本発明のポリブチレンテレフタレートにおける電池外装用途とは、前述の通りリチウムイオン2次電池などの電池を包装する用途を意味する。

## 【0010】

本発明の電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリブチレンテレフタレートフィルムに用いられるポリブチレンテレフタレート樹脂とは、樹脂を構成する全ての単量体成分を100モル%とした際に、テレフタル酸成分が45～50モル%、1,4-ブタンジオール成分が45～50モル%、他の共重合成分が0～10モル%で構成された態様の樹脂を意味する。

## 【0011】

また、ポリブチレンテレフタレート樹脂に用いる他の共重合成分の一つのジオール成分として好適なのは、エチレングリコール成分、1,2-プロパンジオール成分、1,3-ブタンジオール成分、1,5-ペンタンジオール成分、1,6-ヘキサンジオール成分、ネオペンチルグリコール成分などの脂肪族ジヒドロキシ化合物成分、ポリエチレングリコール成分、ポリプロピレングリコール成分、ポリテトラメチレングリコール成分などのポリオキシアルキレングリコール成分、1,4-シクロヘキサジメタノール成分などの脂環族ジヒドロキシ化合物成分、ビスフェノールA成分、ビスフェノールS成分などの芳香族ジヒドロキシ化合物成分などが挙げられる。

## 【0012】

また、ポリブチレンテレフタレート樹脂に用いる他の共重合成分の一つのジカルボン酸成分として好適なのは、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分、イソフタル酸成分、ジフェニルジカルボン酸成分、ジフェニルスルホンジカルボン酸成分、ジフェノキシエタンジカルボン酸成分、5-ナトリウムスルホンジカルボン酸成分、フタル酸成分などの芳香族ジカルボン酸成分、シュウ酸成分、コハク酸成分、アジピン酸成分、セバシン酸成分、ダイマー酸成分、マレイン酸成分、フマル酸成分などの脂肪族ジカルボン酸成分、1,4-シクロヘキサジカルボン酸成分などの脂環族ジカルボン酸成分、パラオキシ安息香酸成分などのオキシカルボン酸成分などを挙げることができる。

## 【0013】

また、ポリブチレンテレフタレート樹脂に用いる他の共重合成分の一つのジカルボン酸エステル誘導体成分としては、上記ジカルボン酸化合物のエステル化物成分、たとえばテレフタル酸ジメチル成分、テレフタル酸ジエチル成分、テレフタル酸2-ヒドロキシエチルメチルエステル成分、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル成分、イソフタル酸ジメチル成分、アジピン酸ジメチル成分、マレイン酸ジエチル成分、ダイマー酸ジメチル成分などを挙げることができる。

## 【0014】

本発明で用いるポリブチレンテレフタレート樹脂は、市販されているポリブチレンテレフタレート樹脂を購入して、用いることができるが、たとえば、ポリブチレンテレフタレート樹脂について、以下のように重合することができる。

## 【0015】

テレフタル酸ジメチル100質量部、および1,4-ブタンジオール110質量部の混合物を窒素雰囲気下で140℃まで昇温して均一溶液とした後、0.054質量部のオルトチタン酸テトラ-n-ブチルと0.054質量部のモノヒドロキシブチルスズオキシドとを添加しエステル化反応を行う。ついで、0.066質量部のオルトチタン酸テトラ-n-ブチルを添加して、減圧下で重縮合反応を行い、所望の極限粘度、たとえば極限粘

10

20

30

40

50

度 1.75 のポリブチレンテレフタレート樹脂を得ることができる。

【0016】

製造するに際しては、従来から公知である反応触媒、着色防止剤を使用することができる。反応触媒としては、例えば、チタン化合物、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などを、また着色防止剤としては、リン化合物などを使用することができるが、本発明では特にこれらに限定されるものではない。

【0017】

通常、ポリエステル製造が完結する以前の任意の段階において、重合触媒としてチタン化合物を添加することが好ましい。このような方法としては、例えば、チタン化合物を例にすると、チタン化合物粉体をそのまま添加する方法や、あるいは特公昭54-22234号公報に記載されているように、ポリエステルの出発原料であるグリコール成分中にチタン化合物を溶解させて添加する方法を使用することができる。

【0018】

かかるチタン化合物としては、特に限定しないが、例えば、チタンテトラエトキシド、チタンテトラブトキシドなどのチタンテトラアルコキシドを好ましく用いることができる。

【0019】

本発明の電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリブチレンテレフタレートフィルムは、成形性の観点から、25におけるフィルムの突き刺し変位が3～8mmであることが重要である。フィルムの突き刺し変位が3mm未満であると、成形時にフィルムの破断が起こる場合がある。また、突き刺し変位が8mmを超えるフィルムは、製膜性が悪化し、製膜できない場合がある。フィルムの突き刺し変位は、好ましくは3～7.5mmであり、より好ましくは3～7mmである。

【0020】

本発明の電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリブチレンテレフタレートフィルムの突き刺し変位を3～8mmの範囲とする方法として、フィルムの固有粘度を、0.75～1.90dl/gとすることが好ましい。フィルムの固有粘度が0.75dl/g未満であると突き刺し変位が低下して3mm未満となるおそれがあり、フィルムの固有粘度が1.90dl/gを超えるとフィルムの製膜性が悪化する傾向にある。ポリブチレンテレフタレートフィルムの固有粘度を0.75～1.90dl/gとするためには、フィルムの原料として用いられるポリブチレンテレフタレート樹脂の固有粘度が0.89～1.95dl/gであることが好ましい。

【0021】

なお、ここでいうフィルムの固有粘度とは、オルトクロロフェノール100mlに樹脂を溶解させ（溶液濃度C=1.2g/ml）、その溶液の25での粘度をオストワルド粘度計を用いて測定した値と、同様に溶媒の粘度を測定した値とを用いて、下記式の[ ]として求められる値である。

【0022】

$$s_p / C = [ ] + K [ ]^2 \cdot C$$

（ここで、 $s_p = (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) - 1$ 、Kはハギンス定数（0.343とする）である。）

フィルムの固有粘度が1.90dl/gより大きい場合は、賦形する際にシートの変形が起こりにくくなり、成形できない場合がある。また、成形できたとしても、賦形速度が遅かったり、成形品に残留応力が残って形状安定性が低下する傾向にある。そのため、荷重を大きくしてプレス圧力を高くしたり、加圧時間を長くする等を行う必要があるが、効率的ではない。また、荷重を大きくすると金型への負荷が大きく、くり返し使用耐久性が低下することもある。また、フィルムの固有粘度が上記0.75dl/gに満たない場合は、耐電解液性が低下したり、成形品の機械的強度の低下や、成形時にフィルムの破断が起こったりすることがある。フィルムの固有粘度は、好ましくは0.85～1.85d

10

20

30

40

50

1 / g であり、より好ましくは、1.00 ~ 1.80 dl / g である。

【0023】

本発明で用いられるポリブチレンテレフタレート樹脂は前述の方法で製造できるが、分子量が大きく、固有粘度が高いポリブチレンテレフタレート樹脂原料を得るためには、さらに固相重合を行って重合度を高める方法が好ましく用いられる。固相重合の方法としては特に限定されるものではないが、通常ポリブチレンテレフタレート樹脂の固相重合は、減圧下、或いは窒素雰囲気下で行われるが、いずれの方法を用いても差し支えない。固相重合温度は、好ましくは180 以上240 以下、より好ましくは190 以上230

以下である。重合温度が180 未満であると、反応速度が遅く生産性が非常に悪くなる。一方、240 を超えると、ポリブチレンテレフタレート樹脂チップ同士の融着が起こるだけでなく、溶媒中での加熱処理で形成されたチップの空隙が消滅してしまい、重合速度が低下してしまう。固相重合温度は、上記180 以上240 以下の範囲内で任意に設定可能であるが、一般的な傾向として、低い温度で重合した場合には、反応速度が低下して期待する固有粘度まで上昇させる時間が長くなるが、最高到達固有粘度は高くなる。逆に重合温度を高くした場合には、反応速度が上昇するが、同時に劣化反応も進行するため、最高到達固有粘度は低くなる。実際の工程では反応温度は該固相重合温度範囲で期待する固有粘度、反応時間を勘案し、設定すればよい。

【0024】

また、フィルムの固有粘度を掛かる範囲とする方法として、ポリブチレンテレフタレート樹脂を押出機に供給し熔融する際、供給部内部を不活性ガス、好ましくは流通窒素雰囲気下で供給を行い、供給部内部の酸素濃度を0.1 ~ 0.7 体積% にすることが好ましい。酸素濃度を0.1 体積% 未満にすることは、経済的に好ましくなく、また、酸素濃度が0.7 体積% を超えるとポリブチレンテレフタレート樹脂が酸化分解し固有粘度が低下する場合がある。好ましくは、0.1 体積% ~ 0.5 体積% である。

【0025】

さらにポリブチレンテレフタレート樹脂を押出機に供給し熔融する際の温度は、用いられるポリエステル樹脂の融点 + 10 ~ 融点 + 35 が好ましい。温度が融点 + 10 未満であると、押出機内で熔融しきれずに、未熔融物が発生する場合がある。また、融点 + 35 を超えると、ポリブチレンテレフタレート樹脂に掛かる温度が過多となり熱分解を起こし、固有粘度が低下する場合がある。より好ましくはポリエステルの融点 + 15 ~ 融点 + 30 である。

【0026】

本発明の電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリブチレンテレフタレートフィルムの製造方法としては、例えば、使用するポリエステルの乾燥を150 5 時間などの乾燥を行い、押出機に供給し熔融するが、供給部内部を不活性ガス、好ましくは流通窒素雰囲気下で供給を行う。この際、ベント式の二軸押出機を使用する場合は乾燥工程を省略してもよい。押出機にて熔融した樹脂は、フィルターやギャポンプを通じて、異物の除去、押出量の均整化を行い、Tダイより冷却ドラム上にシート状に吐出、押出することで未延伸シートを得る。その際、ワイヤー状電極、テープ状電極もしくは針状電極を使用して静電印加し冷却ドラムに密着する方法、冷却ドラムと押出したポリマーシート間に水膜を設けたキャスト法、冷却ドラム温度をポリブチレンテレフタレート樹脂のガラス転移点 ~ (ガラス転移点 - 20 ) にして押出したポリマーを粘着させる方法、もしくはこれらの方法を複数組み合わせる方法によりシート状ポリマーを冷却ドラムに密着させ冷却固化し未延伸フィルムを得る。これらのキャスト法の中でも、生産性、平面性の観点から静電印加する方法が好ましく使用される。

【0027】

また、本発明に用いるポリブチレンテレフタレート樹脂中には、本発明の効果を損なわない範囲で、取り扱い性と加工性を向上させるために、平均粒子径0.01 ~ 5 μm の内部粒子、無機粒子または有機粒子を、フィルムの全成分100 質量% 中に0.01 ~ 1 質量% 含有してもよいが、上記した25 における突き刺し変位を3 ~ 8 mm の範囲に制御

するためには、使用する粒子の平均粒子径は0.01~3 μmであることが好ましく、0.01~0.2 μmであればさらに好ましい。また、滑り性と突き刺し性とを両立させるためには、0.05~2.5 μmが好ましく、0.1~2 μmであればさらに好ましい。また、滑り性と突き刺し性とを両立させるためには、フィルムの全成分100質量%中に粒子を0.005~0.01質量%含有することが好ましい。

#### 【0028】

内部粒子の析出方法としては例えば、特開昭48-61556号公報、特開昭51-12860号公報、特開昭53-41355号公報、特開昭54-90397号公報などに記載の技術を採用することができる。さらに、特公昭55-20496号公報や特開昭59-204617号公報などの他の粒子を併用することもできる。また、無機粒子としては、例えば、湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミ、マイカ、カオリン、クレーなどを使用することができる。また、有機粒子としては、スチレン、シリコーン、アクリル酸類、メタクリル酸類、ポリエステル類、ジビニル化合物などを構成成分とする粒子を使用することができる。なかでも、湿式および乾式シリカ、アルミナなどの無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼンなどを構成成分とする粒子を使用することが好ましい。さらに、これらの内部粒子、無機粒子および有機粒子は二種以上を併用してもよい。

#### 【0029】

また、本発明でいうポリブチレンテレフタレートフィルムとは、フィルムの全成分100質量%中に、ポリブチレンテレフタレート樹脂を80質量%以上100質量%以下含有するフィルムである。さらに、積層構成のポリブチレンテレフタレートフィルムや易接着層を有するポリブチレンテレフタレートフィルムの場合も、フィルムを構成する全ての層（易接着層など）の全成分の合計100質量%中に、ポリブチレンテレフタレート樹脂を80質量%以上100質量%以下含有する態様を意味する。

#### 【0030】

本発明の電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリブチレンテレフタレートフィルムは、本発明の効果を損なわない範囲で、突き刺し変位、破断強度の観点から、フィルムの全成分100質量%中に熱可塑性エラストマーを0.01~10質量%含有させることができる。なお、熱可塑性エラストマーのガラス転移点は、-80~20であることが好ましい。突き刺し変位、破断強度の両立の観点から、熱可塑性エラストマーの含有量は、フィルムの全成分100質量%中に1~8質量%であれば好ましく、より好ましくは、1~6質量%である。

#### 【0031】

ここで、本発明の電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリブチレンテレフタレートフィルムに好ましく含有される熱可塑性エラストマーとは、ゴム弾性を有する成分、またはゴム弾性と熱可塑性を有する成分（以下、ソフトセグメントという）と、（ゴム弾性は有さず）熱可塑性を示す成分（以下、ハードセグメントという）からなるポリマーであることが好ましい。このような熱可塑性エラストマーとは、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、シンジオ-1,2-ポリブタジエン成分とアタクチック-1,2-ポリブタジエン成分の共重合体などが挙げられる。

#### 【0032】

なお、ポリスチレン系エラストマーとは、共重合成分として、ポリスチレン、並びに、ポリブタジエン、ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン、及びエチレン-プロピレン共重合ゴムからなる群より選ばれる少なくとも1つを有する共重合体である。ここで、ポリスチレン系エラストマーでは、ハードセグメントがポリスチレンであり、ソフトセグメントがポリブタジエン、ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン、またはエチレン-プロピレン共重合ゴムであることが好ましい。

#### 【0033】

また、ポリオレフィン系エラストマーとは、共重合成分として、ポリプロピレン、及びポリエチレンからなる群より選ばれる少なくとも1つ、並びに、エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、及び水素添加ブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1つを有する共重合体である。ここで、ポリオレフィン系エラストマーでは、ハードセグメントがポリプロピレンまたはポリエチレンであり、ソフトセグメントがエチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、または水素添加ブタジエンであることが好ましい。

【0034】

また、ポリエステル系エラストマーとは、共重合成分として、ポリエステル、並びに、ポリエーテル、及び他のポリエステルからなる群より選ばれる少なくとも1つを有する共重合体である。ここで、ポリエステル系エラストマーは、ハードセグメントがポリエステルであり、ソフトセグメントがポリエーテル、または他のポリエステルであることが好ましい。

10

【0035】

なおポリエステル系エラストマーは、共重合成分としてポリブチレンテレフタレートを含むことが好ましい。そして特に好ましいポリエステル系エラストマーは、共重合成分としてポリブチレンテレフタレート、並びにポリエーテルを含む態様、又は、共重合成分としてポリブチレンテレフタレート、並びに、他のポリエステル（ポリブチレンテレフタレート以外のポリエステル）を含む態様である。

【0036】

20

また、本発明に用いられるポリエステル系エラストマーとしては、製膜性、突き刺し変位の観点から、共重合成分としてポリブチレンテレフタレートを含むことが好ましい。また、特に好ましいポリエステル系エラストマーは、共重合成分としてポリブチレンテレフタレート、並びにポリエーテルを含むエラストマー、又は、共重合成分としてポリブチレンテレフタレート、並びに、他のポリエステルを含む態様エラストマーである。このようなポリエステル系エラストマーとして、たとえば、HYTREL（東レ・デュポン製）、ペルブレン（東洋紡製）等が好適に使用できる。

【0037】

共重合成分としてポリブチレンテレフタレートを含むポリエステル系エラストマーの場合は、エラストマーを構成する全ての単量体成分100モル%中に、ポリブチレンテレフタレートを構成する単量体成分が50モル%以上80モル%以下であり、その他の成分を構成する単量体成分が20モル%以上50モル%以下の態様である。

30

【0038】

また、ポリアミド系エラストマーとは、共重合成分として、ポリアミド、並びに、ポリエーテル、及び非晶性ポリエステルからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む共重合体である。ここで、ポリアミド系エラストマーは、ハードセグメントがポリアミドであり、ソフトセグメントがポリエーテル、または非晶性ポリエステルであることが好ましい。

【0039】

シンジオ-1,2-ポリブタジエンとアタクチック-1,2-ポリブタジエンの共重合体としては、ハードセグメントがシンジオ-1,2-ポリブタジエンであり、ソフトセグメントがアタクチック-1,2-ポリブタジエンであることが好ましい。

40

【0040】

本発明のポリブチレンテレフタレートフィルムは、上述の熱可塑性エラストマーの中でも、ポリエステル系エラストマーを含むことが好ましい。

【0041】

さらに熱可塑性エラストマーに、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、アミド基および無水マレイン酸成分などの官能基および官能基形成成分を一部導入してもよい。これらの熱可塑性エラストマーの中でも、ポリエステル系エラストマーが、突き刺し変位を3~8mmに制御して、同時に破断強度を30~100MPaに制御できるために、好ましく

50



用いることができる。

【 0 0 4 2 】

またポリエステル系エラストマーとは、エラストマーを構成する全ての単量体成分 1 0 0 モル % 中に、ポリエステルを構成する単量体成分が 5 0 モル % 以上 9 9 . 9 9 モル % 以下であり、共重合成分を構成する単量体成分が 0 . 0 1 モル % 以上 5 0 モル % 以下の態様である。

【 0 0 4 3 】

本発明のポリブチレンテレフタレートフィルムは単層フィルムでも A / B の 2 層以上の積層フィルムでもよい。A / B / C の 3 層構成とする場合は、経済性、生産性の観点からは、C 層を構成するポリエステルの A 層を構成するポリエステルと同じにすることが好ましい (すなわち、A / B / A 構成)。さらに、経済性、生産性を向上させるために、A 層と C 層の積層厚みは等しくすることが好ましい。またフィルム中の粒子濃度を低減させてコストを低く抑えるためには 2 層以上の構成とし、少なくとも一方の層にのみ粒子を添加することが好ましい。

【 0 0 4 4 】

また、フィルム中の粒子濃度を低減させるためには、粒子をコーティング層へ含有させる方法も適用できる。本発明の場合、塗布する方法は特に限定されないが、ロールコーター、グラビアコーター、リバースコーター、キスコーター、バーコーター等を用いて塗布するのが特に好ましい。また、塗布する前に必要に応じて塗布面に空気中その他種々の雰

【 0 0 4 5 】

本発明の電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリブチレンテレフタレートフィルムの厚みは、経済性、生産性、成形加工性などの点から 1 0 ~ 4 0  $\mu\text{m}$  である。厚みが 1 0  $\mu\text{m}$  未満であると強度が低く成形加工時に破れや、破断が発生してしまう恐れがある。また、厚みが 4 0  $\mu\text{m}$  を超えるとフィルムの強度が高く、かつ破断伸度が低下するため、金属層との密着性や成形追従性が悪化し破断してしまう場合がある。より好ましくは 1 5 ~ 3 0  $\mu\text{m}$  である。

【 0 0 4 6 】

本発明の電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリブチレンテレフタレートフィルムは、金属層との密着性や追従性の観点から、フィルムの長手方向および幅方向の 2 5 での破断強度が 3 0 ~ 1 0 0 M P a であることが好ましい。いずれかの方向の破断強度が 3 0 M P a 未満では成形加工時の金属層との追従性に劣り破断してしまう場合がある。一方、いずれかの方向の破断強度が 1 0 0 M P a を超える強度を得ようとする

【 0 0 4 7 】

フィルムの長手方向および幅方向の 2 5 での破断強度を 3 0 ~ 1 0 0 M P a の範囲とする方法としては、ポリブチレンテレフタレートフィルムの固有粘度を、0 . 7 5 ~ 1 . 9 0 d l / g とすることが好ましい。フィルムの固有粘度が 0 . 7 5 d l / g 未満であると破断強度が低下するおそれがあり、1 . 9 0 d l / g を超えるとフィルムの製膜性が悪化する傾向にある。ポリブチレンテレフタレートフィルムの固有粘度を 0 . 7 5 ~ 1 . 9 0 d l / g とするためには、用いられるポリブチレン樹脂原料の固有粘度が 0 . 8 9 ~ 1 . 9 5 d l / g であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

本発明の電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリブチレンテレフタレートフィルムは、成形性の観点から、フィルムの長手方向および幅方向の 2 5 での破断伸度が 4 0 0 ~ 8 0 0 % であることが好ましい。いずれかの方向の破断伸度が 4 0 0 % 未満では成形加工時に破断してしまう場合がある。一方、いずれかの方向の破断伸度が 8 0 0 % を超える伸度を得ようとする

長手方向および幅方向の25%での破断伸度としては、450～750%であればさらに好ましく、400～700%であればより一層好ましい。破断伸度を400～800%の範囲とする方法としては、原料として前述の固有粘度のポリブチレンテレフタレート樹脂を用いたり、前述の製膜方法を採用できる。

#### 【0049】

本発明の電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリブチレンテレフタレートフィルム、は金属層との密着性を向上させるため、少なくとも片面に易接着層を有することが好ましい。この場合、基材フィルムと易接着層とを併せて本発明のポリブチレンテレフタレートフィルムという。易接着層とは、フィルムと別の層との間の接着性を向上する層である。つまり、これにより優れた密着性や接着強度の向上を図ることができる。易接着層を設ける方法については、特に限定されないが、易接着層の形成方法としては、樹脂をフィルム表面に被覆（複合溶融押出法、ホットメルトコート法、水以外の溶媒、水溶性および/または水分散性樹脂からのインライン、オフラインコート法など）する方法や、同様組成あるいはそのブレンド品の表面積層法などが挙げられる。また、フィルムと別の層との間の接着性を向上する層とは、金属層との貼り合わせの際に用いられる接着剤などとの、密着性を向上させるものである。

#### 【0050】

コーティングにより易接着層を設ける場合、易接着性を付与する樹脂としては、特に限定されるものではないが、たとえば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂、フッ素系樹脂、ビニル系樹脂、塩素系樹脂、スチレン系樹脂、各種グラフト系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂などを使用することができ、これらの樹脂の混合物を使用することもできる。密着性の観点からポリエステル樹脂、またはアクリル樹脂を用いるのが好ましい。ポリエステル樹脂を水系塗液として用いる場合には、水溶性あるいは水分散性のポリエステル樹脂が用いられるが、このような水溶性化あるいは水分散化のためには、スルホン酸塩基を含む化合物や、カルボン酸塩基を含む化合物を共重合させることが好ましい。またアクリル樹脂を水性塗液として用いる場合には、水に溶解あるいは分散された状態にする必要があり、乳化剤として界面活性剤（例えば、ポリエーテル系化合物などが挙げられるが、限定されるものではない。）を使用する場合がある。

#### 【0051】

また、本発明に用いられる易接着層には、さらに接着性を向上させるために、樹脂に各種の架橋剤を併用することができる。

#### 【0052】

架橋剤樹脂としては、メラミン系、エポキシ系、オキサゾリン系樹脂が一般に用いられる。本発明の易接着層に含有される粒子としては、無機系粒子や有機系粒子を挙げることができるが、易滑性や耐ブロッキング性が向上するので、無機粒子がより好ましい。この無機粒子としては、シリカ、アルミナ、カオリン、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、チタンなどを用いることができる。

#### 【0053】

本発明の電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリブチレンテレフタレートフィルムは、少なくとも片面に金属層を有する電池外装用部材等のポリブチレンテレフタレート部材として好適に使用できる。積層される金属層は特に限定されないが、優れた成形性、防湿性を有していることから金属層として、アルミニウムが好ましく使用できる。ポリブチレンテレフタレートフィルム上に金属層を形成するためには、接着層を介在させる方法が好ましい。また、接着層とは特に限定されないが、粘着剤、粘着シート、接着剤などであり、優れた接着性の観点から、接着剤が好適に用いられる。

#### 【0054】

本発明のポリブチレンテレフタレートフィルムは、耐突き刺し性、耐電解液製性の観点から、電池外装用途に好適に用いることができる。また、本発明のポリブチレンテレフタレートフィルムの少なくとも片面に金属層を有するポリブチレンテレフタレート部材は、

電池外装用部材として好適に用いる事ができる。

【0055】

なお電池外装用部材とは、特に限定されないが、円筒型電池、角形電池、ラミネート型電池などの最外装に用いられ、たとえば、特に限定されないが、電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム（基材フィルム／易接着層）／接着層／金属層、電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルム（基材フィルム）／接着層／金属層などの積層体である。

【0056】

アルミニウム層の厚みは10 $\mu$ m～60 $\mu$ mであれば好ましい。厚みが10 $\mu$ m以下であると、成形時の圧力に耐えられず破断する場合がある、また、60 $\mu$ m以上であると成形できない場合がある。より好ましくは12 $\mu$ m～48 $\mu$ mであり、15 $\mu$ m～45 $\mu$ mであれば特に好ましい。

10

【0057】

本発明のポリブチレンテレフタレートフィルムは、耐突き刺し性、成形加工性の観点から、医薬包装用途に好適に用いることができる。また、本発明のポリブチレンテレフタレートフィルムの少なくとも片面に金属層を有するポリブチレンテレフタレート部材は、医療包装用部材として好適に用いる事ができる。

【0058】

なお医薬包装部材とは、特に限定されないが、スティック包装、ピロー包装、ストリップ包装、PTP包装などの最外装に用いられ、たとえば、特に限定されないが、ポリブチレンテレフタレートフィルム（基材フィルム／易接着層）／接着層／金属層、ポリブチレンテレフタレートフィルム（基材フィルム）／接着層／金属層などの積層体である。

20

【実施例】

【0059】

（1）突き刺し変位

フィルムを長手方向および幅方向に長さ50mm×幅50mmの正方形に切り出しサンプルとした。引張試験機（オリエンテック製テンシロンUCT-100）を用いてクロスヘッドスピード5mm/分で突き刺し試験をおこない、突き刺し変位の測定を行った。各5回ずつ測定し、その平均を用いた。なお、25 $\pm$ 63%Rhに制御して行った。

【0060】

30

（2）固有粘度

原料であるポリブチレンテレフタレート樹脂およびフィルムの極限粘度は、樹脂またはフィルムをオルトクロロフェノールに溶解し、オストワルド粘度計を用いて25 $\pm$ にて測定することで求めた。

【0061】

（3）破断伸度、破断強度

フィルムを長手方向および幅方向に長さ150mm×幅10mmの矩形に切り出しサンプルとした。引張試験機（オリエンテック製テンシロンUCT-100）を用いてクロスヘッドスピード300mm/分、幅10mm、試料長50mmとしてフィルムの長手方向、幅方向について破断伸度、破断強度を測定した。表に記載の破断伸度、破断強度は、長手方向、幅方向それぞれの破断伸度、破断強度を各5回ずつ測定し、その平均を用いた。なお、測定は、いずれも25 $\pm$ 63%Rhに制御して行った。

40

【0062】

（4）耐電解液性

ポリブチレンテレフタレートフィルム（PBTフィルム）を50mm×50mmの大きさにカットし、サンプルとした。電解液としてプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒中、LiPF<sub>6</sub>を1mol/Lの割合で溶解したものをピーカーに100ml入れ、PBTフィルムを24hr浸漬した。その後、下記基準で目視評価を行った。

【0063】

50

：変色無し

：やや変色有り

×：変色有り、または溶解した。

#### 【 0 0 6 4 】

( 5 ) アルミ追従性

ポリブチレンテレフタレートフィルムとアルミ箔（厚み 4 0 μ m）をウレタン系の接着剤（東洋モートン社製、A D - 5 0 2、C A T 1 0 L、酢酸エチルを 1 5 : 1 . 5 : 2 5（質量比））を使用して常法によりドライラミネートして電池外装用部材を作成した。

#### 【 0 0 6 5 】

得られた部材をポリブチレンテレフタレートフィルムが外側になるように金型により絞り成型を行った。成型の大きさは 1 0 m m × 1 0 0 m m のサイズ（金型の凸部の形状）として、成形時の絞り深さを 1 m m から 1 m m ずつ深くして成型を行い、下記基準で多層構成体が破損しない最大絞り深さで評価を行った。

#### 【 0 0 6 6 】

： 7 m m で成形できた（破損なし）。

#### 【 0 0 6 7 】

： 4 m m 以上 ~ 7 m m 未満で破損あり

×： 4 m m 未満で破損あり。

( P B T - 1 )

トレコン 1 1 0 0 S（東レ製、固有粘度： 0 . 8 9 d l / g）

( P B T - 2 )

トレコン 1 2 0 0 S（東レ製、固有粘度： 1 . 2 6 d l / g）

( P B T - 3 )

トレコン 1 4 0 0 S（東レ製、固有粘度： 1 . 7 5 d l / g）

( P B T - 4 )

トレコン 1 5 0 0 S（東レ製、固有粘度： 1 . 9 5 d l / g）

( P B T - 5 )

テレフタル酸 1 0 0 質量部、および 1 , 4 - ブタンジオール 1 1 0 質量部の混合物を、窒素雰囲気下で 1 4 0 まで昇温して均一溶液とした後、オルトチタン酸テトラ - n - ブチル 0 . 0 5 4 質量部、モノヒドロキシブチルスズオキサイド 0 . 0 5 4 質量部を添加し、エステル化反応を行った。次いで、オルトチタン酸テトラ - n - ブチル 0 . 0 6 6 質量部を添加して、減圧下で重縮合反応を行い、固有粘度 0 . 7 5 d l / g のポリブチレンテレフタレート樹脂を作製した。

( P B T - 6 )

テレフタル酸 1 0 0 質量部、および 1 , 4 - ブタンジオール 1 1 0 質量部の混合物を、窒素雰囲気下で 1 4 0 まで昇温して均一溶液とした後、オルトチタン酸テトラ - n - ブチル 0 . 0 5 4 質量部、モノヒドロキシブチルスズオキサイド 0 . 0 5 4 質量部を添加し、エステル化反応を行った。次いで、オルトチタン酸テトラ - n - ブチル 0 . 0 6 6 質量部を添加して、減圧下で重縮合反応を行い、固有粘度 0 . 7 5 d l / g のポリブチレンテレフタレート樹脂を作製した。その後、1 4 0、窒素雰囲気下で結晶化を行い、ついで窒素雰囲気下で 2 0 0、1 0 時間の固相重合を行い、固有粘度 2 . 2 0 d l / g のポリブチレンテレフタレート樹脂とした。

( ポリエステル系エラストマー 1 )

H Y T R E L 7 2 4 7（東レ・デュポン製、共重合成分：ポリブチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンエーテルグリコール）

( ポリエステル系エラストマー 2 )

ペルブレン S 2 0 0 1（東洋紡製、共重合成分：ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン）

( 粒子マスター ) 表中では粒子 M と表記

上記ポリブチレンテレフタレートを製造する際、エステル交換反応後に平均粒子径 2 .

10

20

30

40

50

7  $\mu\text{m}$ の凝集シリカ粒子のエチレングリコールスラリーを添加してから重縮合反応を行い、ポリマー中の粒子濃度2質量%の粒子マスターを作製した。

(参考例1)

単層フィルムとした。構成するポリエステルとして、PBT-1を使用した。ポリエステル樹脂を真空乾燥機にて180℃4時間乾燥し、水分を十分に除去した後、単軸押出機に窒素雰囲気下で供給、260℃で熔融し、フィルターを通し、異物の除去を行った後、Tダイより25℃に温度制御した冷却ドラム上にシート状に吐出した。その際、直径0.1mmのワイヤー状電極を使用して静電印加し、冷却ドラムに密着させ未延伸フィルムを得た。

10

【0068】

この未延伸フィルムに空气中でコロナ放電処理を施し、その処理面に易接着層として以下の塗剤A、B、C、Dを超音波分散させながら混合し、#3メタリングバーにて均一に塗布した。

【0069】

塗剤A：水分散アクリル樹脂（固形分濃度25%）、20質量%

塗剤B：メチロール化メラミン（希釈剤：イソプロパノール/水）79.4質量%

塗剤C：コロイダルシリカ（平均粒径：80nm）0.2質量%

塗剤D：フッ素系界面活性剤（希釈剤：水）0.4質量%

次いで熱風乾燥機にて温度60℃で15分間の熱処理を行い、基材フィルム厚み30  $\mu\text{m}$ であり、さらに0.4  $\mu\text{m}$ の易接着層を有するPBTフィルムを得た。

20

【0070】

該フィルムは固有粘度が低いため、アルミ追従性、破断強度が低下したものの電池外装用フィルムとして問題ない特性を示した。

(参考例2)

単層フィルムとした。構成するポリエステルとして、PBT-2を使用した。その後は参考例1と同様にして基材フィルム厚み25  $\mu\text{m}$ であり、さらに0.5  $\mu\text{m}$ の易接着層を有するPBTフィルムを得た。該フィルムは(1)～(5)の評価で、電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルムとして優れた特性を示していた。

(参考例3)

30

単層フィルムとした。構成するポリエステルとして、PBT-3を使用した。その後は参考例1と同様にして基材フィルム厚み15  $\mu\text{m}$ であり、さらに0.5  $\mu\text{m}$ の易接着層を有するPBTフィルムを得た。該フィルムは、フィルム厚みが薄いため、破断強度がやや低下したが、電池外装用ポリエステルフィルムとして優れた特性を示していた。

(参考例4)

A/Bの2層フィルムとした。B層を構成するポリエステルとしてPBT-1を使用した。A層を構成するポリエステルとしてPBT-1と粒子Mを99:1（質量比）で混合し使用した。

【0071】

40

その後は参考例1と同様にして、基材フィルム厚み35  $\mu\text{m}$ （積層比1:8）であり、さらにA層側に0.4  $\mu\text{m}$ の易接着層を有するPBTフィルムを得た。

【0072】

該フィルムは、フィルム厚みが厚いため、破断強度が高いため、アルミ追従性がやや低下したが、電池外装用ポリエステルフィルムとして問題ないレベルであった。

(実施例5)

単層フィルムとした。構成するポリエステルとして、PBT-2とポリエステル系エラストマー1とを質量比95:5で混合して使用した。その後は参考例1と同様にして基材フィルム厚み25  $\mu\text{m}$ であり、さらに0.4  $\mu\text{m}$ の易接着層を有するPBTフィルムを得

50

た。該フィルムは、電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルムとして優れた特性を示していた。

(参考例 5)

単層フィルムとした。構成するポリエステルとして、P B T - 4 を使用した。その後は参考例 1 と同様にして基材フィルム厚み 20  $\mu\text{m}$  であり、さらに 0.5  $\mu\text{m}$  の易接着層を有する P B T フィルムを得た。該フィルムは、破断強度が高かったが、電池外装用ポリエステルフィルムとして優れた特性を示していた。

(実施例 7)

単層フィルムとした。構成するポリエステルとして、P B T - 3 とポリエステル系エラストマー 1 とを質量比 94 : 6 で混合して使用した。その後は参考例 1 と同様にして基材フィルム厚み 15  $\mu\text{m}$  であり、さらに 0.3  $\mu\text{m}$  の易接着層を有する P B T フィルムを得た。該フィルムは、電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルムとして優れた特性を示していた。

(実施例 8)

A / B の 2 層フィルムとした。B 層を構成するポリエステルとして P B T - 2 とポリエステル系エラストマー 1 とを質量比 97 : 3 で混合して使用した。A 層を構成するポリエステルとして P B T - 1 と粒子 M を 99 : 1 (質量比) で混合し使用した。

【0073】

その後は参考例 1 と同様にして、基材フィルム厚み 25  $\mu\text{m}$  (積層比 1 : 8) であり、さらに A 層側に 0.4  $\mu\text{m}$  の易接着層を有する P B T フィルムを得た。

【0074】

該フィルムは、突き刺し変位が低下したが、電池外装用ポリエステルフィルムとして優れた特性を示していた。

(実施例 9)

単層フィルムとした。構成するポリエステルとして P B T - 2 とポリエステル系エラストマー 2 とを質量比 97 : 3 で混合して使用した。その後は参考例 1 と同様にして、基材フィルム厚み 25  $\mu\text{m}$  (積層比 1 : 8) であり、さらに 0.4  $\mu\text{m}$  の易接着層を有する P B T フィルムを得た。

【0075】

該フィルムは、電池外装用ポリエステルフィルムとして優れた特性を示していた。

(実施例 10)

単層フィルムとした。構成するポリエステルとして、P B T - 3 とポリエステル系エラストマー 2 とを質量比 94 : 6 で混合して使用した。その後は参考例 1 と同様にして基材フィルム厚み 20  $\mu\text{m}$  であり、さらに 0.3  $\mu\text{m}$  の易接着層を有する P B T フィルムを得た。該フィルムは、電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルムとして優れた特性を示していた。

(比較例 1)

A / B の 2 層フィルムとした。A 層を構成するポリエステルとして P B T - 1 と粒子 M とを質量比 90 : 10 で混合して使用した。B 層を構成するポリエステルとして P B T - 1 を使用した。その後は、参考例 1 と同様にして、基材フィルム厚み 25  $\mu\text{m}$  (積層比 1 : 8) であり、さらに 0.4  $\mu\text{m}$  の易接着層を有する P B T フィルムを得た。この未延伸フィルムに易接着層として塗剤をコートした。

【0076】

該フィルムは、粒子濃度が高く、突き刺し変位が劣り電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルムとして使用に耐えないものであった。

(比較例 2)

単層フィルムとした。構成するポリエステルとして P B T - 5 を使用した。その後は参考例 1と同様にして、基材フィルム厚み 9  $\mu\text{m}$  であり、さらに 0 . 3  $\mu\text{m}$  の易接着層を有する P B T フィルムを得た。

【 0 0 7 7 】

該フィルムはフィルム厚みが薄いため、かつ固有粘度が低く、突き刺し変位が劣り電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルムとして、使用に耐えないものであった。

( 比較例 3 )

単層フィルムとした。構成するポリエステルとして P B T - 6 を使用した。その後は参考例 1と同様にして、基材フィルム厚み 4 5  $\mu\text{m}$  であり、さらに 0 . 5  $\mu\text{m}$  の易接着層を有する P B T フィルムを得た。

10

【 0 0 7 8 】

該フィルムはフィルム厚みが厚く、固有粘度が高いため、成型性が劣り電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルムとして、使用に耐えないものであった。

( 比較例 4 )

単層フィルムとした。構成するポリエステルとして、P B T - 2 とポリエステル系エラストマーとを質量比 8 5 : 1 5 で混合して使用した。その後は参考例 1と同様にして基材フィルム厚み 3 5  $\mu\text{m}$  であり、さらに 0 . 5  $\mu\text{m}$  の易接着層を有する P B T フィルムを得た。該フィルムは、突き刺し変位および、耐電解液性が劣り、電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルムとして使用に耐えないものであった。

20

【 0 0 7 9 】

【表 1】

フィルム構成	参考例 1		参考例 2	参考例 3	参考例 4
	B 層	PBT-1 (100 質量%)			
	A 層				PBT-1 (100 質量%)
基材フィルムの層構成 / 基材フィルム厚み (μm)					PBT-1 (99 質量%) 粒子 M (1 質量%)
粒子濃度 (%)		単層 30	単層 25	単層 15	A/B 4/31
易接着層厚み (μm)		—	—	—	0.004
突き刺し変位 (mm)		0.4	0.5	0.5	0.4
		4.2	5.8	6.5	3.5
破断強度 (MPa) MD/TD		35/35	64/59	75/69	92/88
破断伸度 (%) MD/TD		450/452	596/544	412/406	421/411
フィルム固有粘度		0.78	1.13	1.69	0.77
PBT 樹脂固有粘度		0.89	1.26	1.75	0.89
アルミ追従性		△	○	○	△
耐電解液性		○	○	○	○

【表 1】

10

20

30

40

50



【表2】

フィルム構成		実施例5	参考例5	実施例7
フィルム構成	B層	PBT-2(95質量%) ホリステル系エラストマー(5質量%)	PBT-4(100質量%)	PBT-3(94質量%) ホリステル系エラストマー1(6質量%)
基材フィルムの層構成／ 基材フィルム厚み(μm)		単層 25	単層 20	単層 15
粒子濃度(%)		0.004	—	—
易接着層厚み(μm)		0.4	0.5	0.3
突き刺し変位(mm)		5.5	7.5	7.6
破断強度(MPa) MD/TD		85/81	95/90	95/93
破断伸度(%) MD/TD		780/777	795/788	698/684
フィルム固有粘度		1.01	1.88	1.69
PBT 樹脂固有粘度		1.26	1.95	1.75
アルミ追従性		○	○	○
耐電解液性		○	○	○

【表 3】

フィルム構成	実施例8		実施例9	実施例10
	B層	PBT-2(97質量%) ホリエステル系エラストマー1(3質量%)	PBT-2(97質量%) ホリエステル系エラストマー2(3質量%)	PBT-3(94質量%) ホリエステル系エラストマー2(6質量%)
	A層	PBT-1(99質量%) 粒子M(1質量%)		
基材フィルムの層構成／ 基材フィルム厚み(μm)		A/B 2.8/22	単層 25	単層 20
粒子濃度(%)		—	—	—
易接着層厚み(μm)		0.4	0.4	0.3
突き刺し変位(mm)		3.5	5.0	5.1
破断強度(MPa) MD/TD		28/29	56/53	50/48
破断伸び(%) MD/TD		482/481	790/786	650/622
フィルム固有粘度		1.14	1.15	1.68
PBT樹脂固有粘度		1.26	1.26	1.75
アルミ追従性		○	○	○
耐電解液性		○	○	○

【表 3】

10

20

30

40

50

【 0 0 8 2 】

【表 4】

【表 4】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
フィルム構成	B層	PBT-1(100 質量%)	PBT-5(100 質量%)	PBT-6(100 質量%)	PBT-2(85 質量%) ポリエステル系イラストマー-1(15 質量%)
	A層	PBT-1(90 質量%) 粒子 M(10 質量%)			
基材フィルムの層構成／ 基材フィルム厚み(μm)		A/B 3/22	単層 9	単層 45	単層 35
粒子濃度(%)		0.04	—	—	—
易接着層厚み(μm)		0.4	0.3	0.5	0.5
突き刺し変位(mm)		2.5	2.1	2.9	1.8
破断強度(MPa) MD/TD		25/23	19/18	140/133	20/28
破断伸度(%) MD/TD		421/411	821/802	555/499	623/598
フィルム固有粘度		0.76	0.66	2.11	0.98
PBT 樹脂固有粘度		0.89	0.75	2.20	1.26
アルミ追従性		×	×	×	×
耐電解液性		○	△	○	×

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 3 】

本発明はポリエステルフィルムに関し、特に突き刺し変位が大きく、また破断強度が高いため電池外装用、特に電解質（固体、液体）を有するリチウムイオン二次電池に好適に使用できる電池外装用ポリブチレンテレフタレートフィルムに関するものである。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平03-121158(JP,A)  
特開平03-120044(JP,A)  
特開平05-222273(JP,A)  
特開平05-222275(JP,A)  
特開平08-269311(JP,A)  
特開2001-035454(JP,A)  
特開平08-169962(JP,A)  
特開2005-008736(JP,A)  
特開2007-294381(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/18  
B32B 1/00-43/00  
C08L 67/02  
H01M 2/02