(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120266323 A
(43)申请公布日 2025.07.04

(21)申请号 202380080861.2
(22)申请日 2023.11.27
(30)优先权数据
2022-187983 2022.11.25 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.05.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/042420 2023.11.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/111673 JA 2024.05.30
(71)申请人 大日本印刷株式会社
地址 日本
(72)发明人 加藤贵大 佐竹泉纪 沟尻诚 小谷和史 藤原亮
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 谢弘
(51)Int.Cl.
H01M 50/178(2006.01)
H01G 11/74(2006.01)
H01G 11/78(2006.01)
H01M 50/105(2006.01)
H01M 50/184(2006.01)
H01M 50/534(2006.01)
H01M 50/557(2006.01)
H01M 50/562(2006.01)

权利要求书2页 说明书29页 附图6页

(54)发明名称

金属端子用粘接性膜及其制造方法、带金属端子用粘接性膜的金属端子、蓄电器件用外装材料、包括蓄电器件用外装材料和金属端子用粘接性膜的套件、以及蓄电器件及其制造方法

(57)摘要

一种金属端子用粘接性膜,其存在于和蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料之间,上述金属端子用粘接性膜至少包含聚丙烯层,对于上述聚丙烯层的与TD平行的方向且厚度方向的截面,使用扫描型电子显微镜获得的剖面图像中观察到海岛结构,上述聚丙烯层的上述海岛结构的岛部比率为20%以下。

CN 120266323 A

1.一种金属端子用粘接性膜,其存在于和蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与封装所述蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料之间,所述金属端子用粘接性膜的特征在于:

所述金属端子用粘接性膜至少包含聚丙烯层,

对于所述聚丙烯层的与TD平行的方向且厚度方向的截面使用扫描型电子显微镜获得的剖面图像中观察到海岛结构,

所述聚丙烯层的所述海岛结构的岛部比率为20%以下。

2.如权利要求1所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于:

所述金属端子用粘接性膜由所述聚丙烯层的单层构成。

3.如权利要求1所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于:

所述金属端子用粘接性膜由多层构成,

所述聚丙烯层是不构成所述金属端子用粘接性膜的表面的层。

4.如权利要求3所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于:

所述聚丙烯层的厚度相对于所述金属端子用粘接性膜的厚度的比率为0.20以上。

5.如权利要求1~4中任一项所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于:

所述聚丙烯层包含改性聚丙烯。

6.如权利要求1~4中任一项所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于:

将所述金属端子用粘接性膜在温度200℃、面压0.25Pa、16秒钟的条件下加热后,在温度40℃环境中,所述金属端子用粘接性膜通过利用脉冲NMR的固体回波法测得的软链段成分的比率为20%以下。

7.如权利要求1~4中任一项所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于:

将所述金属端子用粘接性膜在温度200℃、面压0.25Pa、16秒钟的条件下加热后测得的熔融热为50J/g以上。

8.如权利要求1~4中任一项所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于:

所述金属端子用粘接性膜的水蒸气透过度为5.10g·mm/(m^2·天)以下。

9.一种金属端子用粘接性膜的制造方法,所述金属端子用粘接性膜存在于和蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与封装所述蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料之间,所述制造方法的特征在于:

所述金属端子用粘接性膜至少包含聚丙烯层,

对于所述聚丙烯层的与TD平行的方向且厚度方向的截面使用扫描型电子显微镜获得的剖面图像中观察到海岛结构,

所述聚丙烯层的所述海岛结构的岛部比率为20%以下。

10.一种带金属端子用粘接性膜的金属端子,其特征在于:

其是在金属端子上安装权利要求1~4中任一项所述的金属端子用粘接性膜而成的。

11.一种蓄电器件,其特征在于:

包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;封装该蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料;和分别与所述正极和所述负极电连接且突出到所述蓄电器件用外装材料的外侧的所述金属端子,

在所述金属端子与所述蓄电器件用外装材料之间,存在权利要求1~4中任一项所述的金属端子用粘接性膜。

12.一种蓄电器件的制造方法,其特征在于:

所述蓄电器件包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;封装该蓄电器件元件的所述蓄电器件用外装材料;和分别与所述正极和所述负极电连接且突出到所述蓄电器件用外装材料的外侧的所述金属端子,

所述蓄电器件的制造方法包括:

使权利要求1~4中任一项所述的金属端子用粘接性膜存在于所述金属端子与所述蓄电器件用外装材料之间,用所述蓄电器件用外装材料封装所述蓄电器件元件的工序。

13.一种用于蓄电器件的蓄电器件用外装材料,其特征在于:

所述蓄电器件包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;封装该蓄电器件元件的所述蓄电器件用外装材料;和分别与所述正极和所述负极电连接且突出到所述蓄电器件用外装材料的外侧的所述金属端子,在所述金属端子与所述蓄电器件用外装材料之间,存在金属端子用粘接性膜,

所述金属端子用粘接性膜为权利要求1~4中任一项所述的金属端子用粘接性膜,

所述蓄电器件用外装材料由至少具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成。

14.一种套件,其特征在于:

所述套件包括用于蓄电器件的蓄电器件用外装材料、和权利要求1~4中任一项所述的金属端子用粘接性膜,

所述蓄电器件包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;封装该蓄电器件元件的所述蓄电器件用外装材料;和分别与所述正极和所述负极电连接且突出到所述蓄电器件用外装材料的外侧的所述金属端子,

在使用时,以所述金属端子用粘接性膜存在于所述金属端子与所述蓄电器件用外装材料之间的方式使用。

金属端子用粘接性膜及其制造方法、带金属端子用粘接性膜的金属端子、蓄电器件用外装材料、包括蓄电器件用外装材料和金属端子用粘接性膜的套件、以及蓄电器件及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属端子用粘接性膜及其制造方法、带金属端子用粘接性膜的金属端子、蓄电器件用外装材料、包括蓄电器件用外装材料和金属端子用粘接性膜的套件、以及蓄电器件及其制造方法。

背景技术

[0002] 目前,开发了各种类型的蓄电器件,但在所有蓄电器件中,为了封装电极、电解质等的蓄电器件元件,蓄电器件用外装材料成为了不可或缺的部件。一直以来,作为蓄电器件用外装材料,大多使用金属制的蓄电器件用外装材料,但近年来,伴随电动汽车、混合动力电动汽车、电脑、相机、手机等的高性能化,对蓄电器件要求具有多种多样的形状,同时还要求薄型化、轻质化。然而,在目前大多使用的金属制的蓄电器件用外装材料的情况下,存在难以追随形状的多样化,而且轻质化方面也存在限度的缺点。

[0003] 因此,近年来,作为容易加工成多种形状且能够实现薄型化、轻质化的蓄电器件用外装材料,提出了依次叠层有基材层/粘接层/阻隔层/热熔接性树脂层的叠层片。在使用这样的叠层膜状的蓄电器件用外装材料的情况下,通过在使位于蓄电器件用外装材料的最内层的热熔接性树脂层彼此相对的状态下,利用热封使蓄电器件用外装材料的周缘部热熔接,从而利用蓄电器件用外装材料将蓄电器件元件封装。

[0004] 金属端子从蓄电器件用外装材料的热封部分突出,由蓄电器件用外装材料封装的蓄电器件元件通过与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与外部电连接。即,蓄电器件用外装材料被热封的部分中,存在金属端子的部分以金属端子被热熔接性树脂层夹持的状态被热封。金属端子和热熔接性树脂层由种类相互不同的材料构成,因此在金属端子与热熔接性树脂层的界面,密合性容易降低。

[0005] 因此,在金属端子与热熔接性树脂层之间,出于提高它们的密合性等的目的,有时会配置粘接性膜。作为这样的粘接性膜,例如可以列举专利文献1所记载的膜。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2015—79638号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的技术问题

[0010] 近年来,伴随蓄电器件的高容量化,配置在金属端子与蓄电器件用外装材料之间的粘接性膜的厚度存在增大的趋势。伴随粘接性膜的厚度变大,通过粘接性膜而进入蓄电器件内部的水分(水蒸气)量也倾向于增加。一旦在蓄电器件内部进入大量水分,则会发生蓄电器件元件的劣化等各种问题。

[0011] 本发明的主要目的在于提供一种金属端子用粘接性膜,其存在于和蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料之间,在使金属端子用粘接性膜配置在金属端子与蓄电器件用外装材料之间时,可以抑制水蒸气通过金属端子用粘接性膜而透过到蓄电器件内部。此外,本发明的目的还在于提供该金属端子用粘接性膜的制造方法、带金属端子用粘接性膜的金属端子、蓄电器件用外装材料、包括蓄电器件用外装材料和该金属端子用粘接性膜的套件、蓄电器件和该蓄电器件的制造方法。

[0012] 用于解决技术问题的技术方案

[0013] 本发明的发明人等为了解决上述技术问题,进行了深入研究。其结果发现在如下的金属端子用粘接性膜在金属端子用粘接性膜配置在金属端子与蓄电器件用外装材料之间时,可以抑制水蒸气通过金属端子用粘接性膜而透过到蓄电器件内部,该金属端子用粘接性膜存在于和蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料之间,该金属端子用粘接性膜至少包含聚丙烯层,对于聚丙烯层的与TD平行的方向且厚度方向的截面使用扫描型电子显微镜获得的剖面图像中观察到海岛结构,聚丙烯层的海岛结构的岛部比率为20%以下。本发明是基于该发现进一步反复研究而完成的。

[0014] 即,本发明提供下述所示方式的发明。

[0015] 一种金属端子用粘接性膜,其存在于和蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料之间,

[0016] 上述金属端子用粘接性膜至少包含聚丙烯层,

[0017] 对于上述聚丙烯层的与TD平行的方向且厚度方向的截面使用扫描型电子显微镜获得的剖面图像中观察到海岛结构,

[0018] 上述聚丙烯层的上述海岛结构的岛部比率为20%以下。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明,能够提供一种金属端子用粘接性膜,其存在于和蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料之间,在金属端子用粘接性膜配置在金属端子与蓄电器件用外装材料之间时,可以抑制水蒸气通过金属端子用粘接性膜透过到蓄电器件内部。此外,本发明的目的还在于提供该金属端子用粘接性膜的制造方法、带金属端子用粘接性膜的金属端子、蓄电器件用外装材料、包括蓄电器件用外装材料和金属端子用粘接性膜的套件、以及蓄电器件及其制造方法。

附图说明

[0021] 图1是本发明的蓄电器件的概略图的平面图。

[0022] 图2是图1的线A—A′的概略图的剖面图。

[0023] 图3是图1的线B—B′的概略图的剖面图。

[0024] 图4是本发明的金属端子用粘接性膜的概略图的剖面图。

[0025] 图5是本发明的金属端子用粘接性膜的概略图的剖面图。

[0026] 图6是本发明的金属端子用粘接性膜的概略图的剖面图。

[0027] 图7是本发明的金属端子用粘接性膜的概略图的剖面图。

[0028] 图8是本发明的蓄电器件用外装材料的概略图的剖面图。

[0029] 图9是用于说明本发明的金属端子用粘接性膜的水蒸气透过度的测定方法的示意图。

[0030] 图10是用于说明粘接性膜与外装材料的粘接强度的测定方法的示意图。

[0031] 图11是用于说明粘接性膜与外装材料的粘接强度的测定方法的示意图。

[0032] 图12是用于说明粘接性膜与外装材料的粘接强度的测定方法的示意图。

[0033] 图13是用于说明粘接性膜与外装材料的粘接强度的测定方法的示意图。

具体实施方式

[0034] 本发明的金属端子用粘接性膜是存在于和蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料之间的金属端子用粘接性膜,金属端子用粘接性膜的特征在于,至少包含聚丙烯层,对于聚丙烯层的与TD平行的方向且厚度方向的截面使用扫描型电子显微镜获得的剖面图像中观察到海岛结构,聚丙烯层的上述海岛结构的岛部比率为20%以下。

[0035] 本发明的金属端子用粘接性膜由于具有这样的特征,所以在金属端子用粘接性膜配置在金属端子与蓄电器件用外装材料之间时,可以抑制水蒸气通过金属端子用粘接性膜透过到蓄电器件内部。

[0036] 另外,本发明的蓄电器件的特征在于,包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;封装该蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料;和分别与正极和负极电连接且突出到蓄电器件用外装材料的外侧的金属端子,在金属端子与蓄电器件用外装材料之间,存在本发明的金属端子用粘接性膜。

[0037] 以下,对本发明的金属端子用粘接性膜及其制造方法、蓄电器件及其制造方法进行详述。

[0038] 此外,在本说明书中,关于数值范围,“~”所示的数值范围是指“以上”、“以下”。例如,2~15mm的表述是指2mm以上15mm以下。在本发明中阶段性记载的数值范围中,某个数值范围中记载的上限值或下限值可以替换成其它阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。另外,也可以组合单独记载的上限值和上限值、上限值和下限值、或下限值和下限值分别作为数值范围。另外,在本发明记载的数值范围中,某个数值范围中记载的上限值或下限值可以替换成实施例所示的值。

[0039] 另外,作为金属端子用粘接性膜的MD的确认方法,有通过电子显微镜观察金属端子用粘接性膜的截面来确认海岛结构的方法。在该方法中,能够将与金属端子用粘接性膜的相对于厚度方向垂直的方向的岛的形状的直径的平均最大的截面平行的方向判断为MD。具体而言,对于金属端子用粘接性膜的长度方向的截面、和从与该长度方向的截面平行的方向每次将角度变更10度直到相对于长度方向的截面垂直的方向的各截面(合计10个截面),分别用电子显微镜照片观察来确认海岛结构。然后,在各截面中,分别观察各个岛的形状。关于各个岛的形状,将连接相对于金属端子用粘接性膜的厚度方向垂直的方向的最左端和该垂直方向的最右端的直线距离设为直径y。算出在各截面中,岛的形状的该直径y从大到小的顺序前20个直径y的平均。将与岛的形状的该直径y的平均最大的截面平行的方向判断为MD。另外,例如也可以将金属端子用粘接性膜在150℃环境下放置2分钟后测定热收缩率,将收缩率较大的一方判断为MD。

[0040] 1.金属端子用粘接性膜

[0041] 本发明的金属端子用粘接性膜存在于和蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与封装蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料之间。具体而言,例如如图1到图3所示,本发明的金属端子用粘接性膜1存在于和蓄电器件元件4的电极电连接的金属端子2与封装蓄电器件元件4的蓄电器件用外装材料3之间。另外,金属端子2突出到蓄电器件用外装材料3的外侧,在被热封的蓄电器件用外装材料3的周缘部3a中,隔着金属端子用粘接性膜1被蓄电器件用外装材料3夹持。

[0042] 此外,在本发明中,金属端子用粘接性膜向金属端子的预粘接工序例如以温度140～160℃左右、压力0.01～1.0MPa左右、时间3～15秒钟左右、次数3～6次左右的条件进行,主粘接工序例如以温度160～240℃左右、压力0.01～1.0MPa左右、时间3～15秒钟左右、次数1～3次左右的条件进行。另外,作为在蓄电器件用外装材料隔着带金属端子用粘接性膜的金属端子进行热封时的加热温度,通常在180～210℃左右的范围,作为压力,通常在1.0～5.0MPa左右,以时间1～5秒钟左右、次数1次左右的条件进行。

[0043] 本发明的金属端子用粘接性膜1(以下,有时也简称为“粘接性膜”。)是为了提高金属端子2与蓄电器件用外装材料3的密合性而设置的。通过提高金属端子2与蓄电器件用外装材料3的密合性,蓄电器件元件4的密封性提高。如上所述,在对蓄电器件元件4进行热封时,使得与蓄电器件元件4的电极电连接的金属端子2突出到蓄电器件用外装材料3的外侧,来封装蓄电器件元件。此时,由金属形成的金属端子2与位于蓄电器件用外装材料3的最内层的热熔接性树脂层35(由聚烯烃等热熔接性树脂形成的层)由不同种材料形成,因此,在不使用这样的粘接性膜的情况下,在金属端子2与热熔接性树脂层35的界面处,蓄电器件元件的密封性容易降低。

[0044] [聚丙烯层11]

[0045] 本发明的金属端子用粘接性膜1具有后述的海岛结构的岛部比率为20％以下的聚丙烯层。在本发明中,将后述的海岛结构的岛部比率为20％以下的聚丙烯层记作“聚丙烯层11”。如后所述,在本发明的金属端子用粘接性膜1为多层的情况下,金属端子用粘接性膜1中,除了包含聚丙烯层11以外,可以还包含海岛结构的岛部比率超过20％的聚丙烯层。例如后述的第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d、基材等可以是海岛结构的岛部比率超过20％的聚丙烯层。

[0046] 在聚丙烯层11中,海岛结构的岛部是乙烯为主成分(例如乙烯含有率为80质量％以上、90质量％以上、95质量％以上、99质量％以上等)的区域,海岛结构的海部是由聚丙烯为主成分(例如丙烯含有率为80质量％以上、90质量％以上、95质量％以上、99质量％以上等)而构成的区域。

[0047] 本发明的金属端子用粘接性膜1至少包含1层聚丙烯层11。金属端子用粘接性膜1可以是单层也可以是多层。金属端子用粘接性膜1优选例如由聚丙烯层11的单层构成。图4表示了金属端子用粘接性膜1由聚丙烯层11的单层构成的图。

[0048] 另外,在金属端子用粘接性膜1由多层构成的情况下,聚丙烯层11优选是不构成金属端子用粘接性膜1的表面的层。在金属端子用粘接性膜1为多层的情况下,金属端子用粘接性膜1优选是3层到6层的叠层结构,聚丙烯层11优选是不构成金属端子用粘接性膜1的表面的层。图5表示了位于蓄电器件用外装材料3侧的第一层12a、聚丙烯层11和位于金属端子

2侧的第二层12b依次叠层而成的3层结构的金属端子用粘接性膜1的叠层结构。另外,图6表示了位于蓄电器件用外装材料3侧的第一层12a、聚丙烯层11、第三层12c、和位于金属端子2侧的第二层12b依次叠层而成的4层结构的金属端子用粘接性膜1的叠层结构。此外,图7中,如后所述,表示了以分别牢固地粘接聚丙烯层11和第一层12a、以及聚丙烯层11和第二层12b为目的而在这些层之间设置有粘接促进剂层13的叠层结构。

[0049] 从更合适地发挥本发明的效果的观点考虑,聚丙烯层11的厚度相对于金属端子用粘接性膜1的厚度的比率优选为约0.20以上、更优选为约0.25以上、进一步优选为约0.30以上,另外,优选为约0.90以下、更优选为约0.85以下、进一步优选为约0.80以下,作为优选的范围,可以列举0.20～0.90左右、0.20～0.85左右、0.20～0.80左右、0.25～0.90左右、0.25～0.85左右、0.25～0.80左右、0.30～0.90左右、0.30～0.85左右、0.30～0.80左右。

[0050] 聚丙烯层11是由聚丙烯形成的层。作为聚丙烯,可以列举:均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如,丙烯和乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如,丙烯和乙烯的无规共聚物)等的结晶性或非晶性的聚丙烯;乙烯－丁烯－丙烯的三元共聚物等。这些聚丙烯中,也优选均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物。此外,即使是均聚丙烯,通常仅由丙烯构成的聚合物很稀少,通常,与乙烯共聚。在本发明中,优选使用乙烯的比例特别少的均聚丙烯(即,上述的海岛结构的岛部比率为20％以下的聚丙烯)。

[0051] 另外,聚丙烯层11的聚丙烯可以包含改性聚丙烯,也可以是改性聚丙烯。作为改性聚丙烯,可以列举酸改性聚丙烯。作为酸改性聚丙烯,只要是被酸改性后的聚丙烯即可,没有特别限制,优选列举由不饱和羧酸或其酸酐进行了接枝改性的聚丙烯。作为可以被酸改性的聚丙烯,具体而言,可以列举:均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如,丙烯和乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如,丙烯和乙烯的无规共聚物)等的结晶性或非晶性的聚丙烯;乙烯－丁烯－丙烯的三元共聚物等。这些聚丙烯中,优选均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物。

[0052] 作为酸改性所使用的羧酸或其酸酐,例如,可以列举马来酸、丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、衣康酸酐等。包含马来酸酐的树脂层优选在用红外分光法分析时可以检测出源自马来酸酐的峰。例如如果用红外分光法测定马来酸酐改性聚烯烃,则可以在波数1760cm^{-1}附近和波数1780cm^{-1}附近检测出源自马来酸酐的峰。在聚丙烯层11是由马来酸酐改性聚丙烯构成的层的情况下,如果用红外分光法测定,则可以检测出源自马来酸酐的峰。但如果酸改性度低,则峰小而有时会检测不到。这种情况下,能够用核磁共振分光法分析。

[0053] 聚丙烯层11可以由1种树脂成分单独形成,或由组合2种以上的树脂成分得到的共混聚合物形成。

[0054] 在本发明中,只要聚丙烯层11的海岛结构的岛部比率为20％以下即可,从更合适地发挥本发明的效果的观点考虑,该岛部比率优选为约18％以下、更优选为约15％以下、进一步优选为约10％以下、进一步优选为约5％以下、进一步优选为小于约5％、进一步优选为约3％以下、进一步优选为约1％以下等,另外,优选为约0％以上、约0.02％以上、约0.04％以上等,作为优选的范围,可以列举0～20％左右、0～18％左右、0～15％左右、0～10％左右、0～5％左右、0％以上且小于5％左右、0～3％左右、0～1％左右、0.02～20％左右、0.02～18％左右、0.02～15％左右、0.02～10％左右、0.02～5％左右、0.02％以上且小于5％左右、0.02～3％左右、0.02～1％左右、0.04～20％左右、0.04～18％左右、0.04～15％左右、

0.04～10％左右、0.04～5％左右、0.04％以上且小于5％左右、0.04～3％左右、0.04～1％左右。聚丙烯层11的海岛结构的岛部比率例如能够通过控制聚丙烯膜中的聚乙烯的含有率、聚合形式(均聚、嵌段或无规)、成膜条件(成膜时的温度和速度、冷却温度和速度等)来调整。聚丙烯层的海岛结构的岛部比率是通过以下的方法测定的值。

[0055] ＜聚丙烯层的海岛结构的岛部比率的测定＞

[0056] 在热固性的环氧树脂内包埋粘接性膜并使其固化。使用市售品的旋转式切片机和金刚石刀制作目标方向的截面(与TD平行的方向且厚度的方向的截面),此时通过利用液氮的冷冻超薄切片机,在－70℃进行截面制作。每个包埋树脂用四氧化钌染色12小时后,对膨胀部分用切片机修剪,向着MD的方向从100nm以300nm为增量进行切割,合计切割1μm到2μm左右时,如下观察聚丙烯层露出的截面。关于染色的截面,利用场发射扫描型电子显微镜(测定条件:3kV 20mA High WD6mm检测器(Upper))观测,获得图像(倍率为10000倍)。接着,使用能够将图像二值化的图像处理软件,对该图像将海岛结构的岛的部分和海的部分二值化,求出岛的部分的合计面积的比例(岛的部分的合计面积/图像的测定范围的面积)。

[0057] [图像处理条件]

[0058] 图像处理使用图像解析软件ImageJ进行。具体而言,以灰度图像(JPEG)的数字文件的形式获得SEM图像,按照下述的二值化处理程序和参数进行处理,将阈值以上的色调(明)的像素输出为1,将小于阈值的色调(暗)的像素输出为0,将其分别规定为岛部、海部。

[0059] ＜二值化处理＞

[0060] 1.尖峰噪声除去(Despeckle)

[0061] 2.岛部的轮廓除去(Remove Outliers radius＝4threshold＝1which＝Bright)

[0062] 3.海部的轮廓除去(Remove Outliers radius＝4threshold＝1which＝Dark)

[0063] 4.尖峰噪声除去(Despeckle)

[0064] 5.在X轴(样品短边)方向上高斯模糊(阈值＝3像素)

[0065] 6.对比度强化(saturated＝0.2)

[0066] 7.岛部的轮廓除去(Remove Outliers radius＝4threshold＝1which＝Bright)

[0067] 8.海部的轮廓除去(Remove Outliers radius＝4threshold＝1which＝Dark)

[0068] 9.大津二值化

[0069] 从更合适地发挥本发明的效果的观点考虑,关于金属端子用粘接性膜1,在将金属端子用粘接性膜1在温度200℃、面压0.25MPa、16秒钟的条件下加热后,在温度40℃环境下,通过利用脉冲NMR的固体回波(Solid Echo)法测得的软链段成分的比率优选为约20％以下、更优选为约18％以下、进一步优选为约16％以下,另外,优选为约3％以上、更优选为约8％以上、进一步优选为约10％以上,作为优选的范围,可以列举3～20％左右、3～18％左右、3～16％左右、8～20％左右、8～18％左右、8～16％左右、10～20％左右、10～18％左右、10～16％左右。粘接性膜1加热后的软链段成分的比率例如能够通过控制聚丙烯膜中的聚乙烯的含有率、聚合形式(均聚、嵌段或无规)、成膜条件(成膜时的温度和速度、冷却温度和速度等)来调整。金属端子用粘接性膜的加热后的软链段成分的比率的测定方法如下所述。

[0070] ＜粘接性膜的加热后的软链段成分的比率的测定＞

[0071] 将粘接性膜在温度200℃、面压0.25MPa、16秒钟的条件下加热,作为样品。该加热处理是假设粘接性膜被配置在蓄电器件用外装材料与金属端子之间并被热熔接后的物性

的加热。将样品导入直径10mm的玻璃制的样品管,将样品管设置在脉冲NMR装置,在440℃保持5分钟后,在40℃用固体回波法得到1H的自旋－自旋弛豫的自由感应衰减曲线。将固体回波法中的扫描次数设定为64次。将所得到的衰减曲线波形分离为源自硬链段成分、中间链段成分、软链段成分的3个成分的3个曲线。波形分离使用BRUKER公司制的解析软件“TD－NMRA(Version 4.3Rev 0.8)”,硬链段成分通过以高斯型作为函数拟合得到,中间链段成分和软链段成分通过以指数型作为函数拟合得到。解析中使用到弛豫曲线的0.6msec为止的测定点。拟合使用以下的式子。

[0072] $Y=A_1\times\exp(-(t/\tau_1)^{w1})+A_2\times\exp(-(t/\tau_2)^{w2})+A_3\times\exp(-(t/\tau_3)^{w3})$

[0073] 其中,w1～w3为韦伯系数,w1取2、w2和w3取1的值。A_1为硬链段成分的成分比,A_2为中间链段成分的成分比,A_3为软链段成分的成分比,τ_1表示硬链段成分的弛豫时间,τ_2表示中间链段成分的弛豫时间,τ_3表示软链段成分的弛豫时间。t为时间。成分比A_1、A_2、A_3采用实施3次相同水平测定的平均值。

[0074] 聚丙烯层11中,根据需要,可以包含公知的添加剂。

[0075] 例如,聚丙烯层11中,根据需要,可以包含填充剂。通过使聚丙烯层11包含填充剂,由于填充剂作为间隔物(Spacer)发挥功能,所以能够有效地抑制金属端子2与蓄电器件用外装材料3的阻隔层33之间的短路。作为填充剂的粒径,可以列举0.1～35μm左右、优选为5.0～30μm左右、进一步优选为10～25μm左右的范围。另外,作为填充剂的含量,相对于形成聚丙烯层11的树脂成分100质量份,可以分别列举5～30质量份左右、更优选为10～20质量份左右。

[0076] 作为填充剂,能够使用无机系、有机系的任意填充剂。作为无机系填充剂,例如,可以列举碳(炭、石墨)、二氧化硅、氧化铝、钛酸钡、氧化铁、碳化硅、氧化锆、硅酸锆、氧化镁、氧化钛、铝酸钙、氢氧化钙、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙等。另外,作为有机系填充剂,例如,可以列举氟树脂、酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、苯代三聚氰胺－甲醛缩合物、三聚氰胺－甲醛缩合物、聚甲基丙烯酸甲酯交联物、聚乙烯交联物等。从形状的稳定性、刚性、内容物耐性的观点考虑,优选氧化铝、二氧化硅、氟树脂、丙烯酸树脂、苯代三聚氰胺－甲醛缩合物,特别是其中更优选球状的氧化铝、二氧化硅。作为向形成聚丙烯层11的树脂成分中混合的填充剂的混合方法,可以采用预先用班伯里混炼机等将两者熔融共混,将母粒化的产物制成规定的混合比的方法、与树脂成分直接混合方法等。

[0077] 另外,聚丙烯层11中,根据需要,可以包含颜料等的着色剂。作为着色剂,没有特别限制,可以适合使用能够将树脂层着色的着色剂。作为着色剂的具体例,可以列举颜料。作为颜料,可以使用无机系或有机系的各种颜料。作为颜料的具体例,除了上述的填充剂中例示的碳(炭、石墨)、二氧化硅、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化镁、氧化钙以外,还可以优选例示氮化钛、氧化锆黑、氧化铜、氧化钴、硫酸钡等的无机氧化物,另外,还可以优选例示喹吖啶酮系颜料、多偶氮系颜料、异吲哚啉酮系颜料等的有机系颜料。碳(炭、石墨)通常是在蓄电器件的内部使用的材料,不用担心对电解液的溶出。另外,以着色效果大且不损害粘接性的程度的添加量可以得到充分的着色效果,并且不会因热而熔融,能够提高添加的树脂的表观的熔融粘度。此外,能够防止热粘接时(热封时)加压部变薄,赋予蓄电器件用外装材料与金属端子之间的优异的密封性。

[0078] 聚丙烯层11的颜色没有特别限制,可以根据目的选择。聚丙烯层11例如优选为黑

色、灰色或白色。

[0079] 在聚丙烯层11中添加颜料的情况下,作为其添加量,例如,在使用粒径约为0.03μm的炭黑的情况下,相对于形成聚丙烯层11的树脂成分100质量份,可以分别列举0.05～0.3质量份左右、优选为0.1～0.2质量份左右。通过在聚丙烯层11中添加颜料,能够用传感器探测金属端子用粘接性膜1的有无、或能够通过目测进行检查。此外,在聚丙烯层11中添加上述的填充剂和颜料的情况下,可以在同一聚丙烯层11中添加填充剂和颜料,但从不妨碍金属端子用粘接性膜1的热熔接性的观点考虑,填充剂和颜料优选分到多个层中添加。

[0080] 在聚丙烯层11中添加颜料的情况下,作为其添加量,例如,在使用粒径约为0.03μm的炭黑的情况下,相对于形成聚丙烯层11的树脂成分100质量份,可以分别列举0.05～0.3质量份左右、优选为0.1～0.2质量份左右。通过在聚丙烯层11中添加颜料,能够用传感器探测金属端子用粘接性膜1的有无、或能够通过目测进行检查。此外,在聚丙烯层11中添加填充剂和颜料的情况下,可以在同一聚丙烯层11中添加填充剂和颜料,但从不妨碍金属端子用粘接性膜1的热熔接性的观点考虑,填充剂和颜料优选分到不同的层(例如后述的第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d、聚丙烯层11等)中添加。

[0081] 从更合适地发挥本发明的效果的观点考虑,聚丙烯层11的熔融峰温度优选为约140℃以上、更优选为约145℃以上、进一步优选为约150℃以上。从同样的观点考虑,该熔融峰温度例如为180℃以下、优选为175℃以下、更优选为170℃以下、进一步优选为约165℃以下。作为该熔融峰温度的优选的范围,可以列举140～180℃左右、140～175℃左右、140～170℃左右、140～165℃左右、145～180℃左右、145～175℃左右、145～170℃左右、145～165℃左右、150～180℃左右、150～175℃左右、150～170℃左右、150～165℃左右。在本发明中,熔融峰温度的测定方法如下所述。

[0082] ＜熔融峰温度的测定＞

[0083] 关于粘接性膜,按照JIS K7121:2012(塑料的转变温度测定方法(JIS K7121:1987的补充1))的规定测定熔融峰温度。测定使用差示扫描量热计进行。测定样品在－50℃保持15分钟后,以10℃/分钟的升温速度从－50℃升温到210℃,测定第一次的熔融峰温度P(℃)后,在210℃保持10分钟。接着,以10℃/分钟的降温速度从210℃降温到－50℃保持15分钟。进而,以10℃/分钟的升温速度从－50℃升温到210℃测定第二次的熔融峰温度Q(℃)。此外,将氮气的流量设为50ml/分钟。通过以上的步骤,求出第一次测定的熔融峰温度P(℃)和第二次测定的熔融峰温度Q(℃)。采用通过以上的步骤第一次测定的熔融峰温度P(℃)的值。

[0084] 在本发明的金属端子用粘接性膜1由聚丙烯层11的单层构成的情况下,后述金属端子用粘接性膜1的总厚度对应于聚丙烯层11的厚度。

[0085] 另外,在本发明的金属端子用粘接性膜1由多层构成的情况下,从更合适地发挥本发明的效果的观点考虑,聚丙烯层11的厚度优选为约10μm以上、更优选为约15μm以上、进一步优选为约20μm以上,另外,优选为约120μm以下、更优选为约100μm以下、进一步优选为80μm以下。作为聚丙烯层11的厚度的优选范围,可以列举10～120μm左右、10～100μm左右、10～80μm左右、15～120μm左右、15～100μm左右、15～80μm左右、20～120μm左右、20～100μm左右、20～80μm左右。从提高金属端子用粘接性膜的绝缘性的观点考虑,聚丙烯层11的厚度优选为约55μm以上、更优选为约60μm以上,另外,优选为约100μm以下、更优选为约90μm以下,

作为优选范围,可以列举55～100μm左右、55～90μm左右、60～100μm左右、60～90μm左右。此外,在本发明的金属端子用粘接性膜1包含多个聚丙烯层11的情况下,各聚丙烯层11的厚度优选分别为上述的厚度。

[0086] 如上所述,本发明的金属端子用粘接性膜1例如如图5到图7所示,能够设为至少第一层12a、聚丙烯层11和第二层12b依次叠层而成的结构。在该结构中,第一层12a配置在蓄电器件用外装材料3侧,第二层12b配置在金属端子2侧。聚丙烯层11配置在第一层12a与第二层12b之间,能够构成中间层。在图5到图7的叠层结构中,第一层12a和第二层12b分别位于两面侧的表面。另外,在图6的叠层结构中,在聚丙烯层11与第二层12b之间具有第三层12c。虽然省略了图示,但在第一层12a与聚丙烯层11之间可以具有第四层12d。在本发明的金属端子用粘接性膜1由多层构成的情况下,金属端子用粘接性膜1优选由3层到6层构成,优选至少具有构成蓄电器件用外装材料3侧的表面的第一层12a、构成金属端子2侧的表面的第二层12b、和位于第一层12a与第二层12b之间的聚丙烯层11。

[0087] 如果在蓄电器件10的金属端子2与蓄电器件用外装材料3之间,配置本发明的金属端子用粘接性膜1,则由金属构成的金属端子2的表面与蓄电器件用外装材料3的热熔接性树脂层35(由聚烯烃等的热熔接性树脂形成的层)隔着金属端子用粘接性膜1粘接。金属端子用粘接性膜1的第一层12a配置在蓄电器件用外装材料3侧,第二层12b配置在金属端子2侧,第一层12a与蓄电器件用外装材料3的热熔接性树脂层35密合,第二层12b与金属端子2密合。第一层12a可以是单层也可以是多层。另外,第二层12b可以是单层也可以是多层。

[0088] 金属端子用粘接性膜1中所含的第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等可以分别例如由树脂膜形成。在第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等分别由树脂膜形成的情况下,在将第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等与聚丙烯层11等叠层来制造本发明的金属端子用粘接性膜1时,可以将预先形成的树脂膜分别作为第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等使用。另外,可以将形成第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等的树脂分别通过挤出成型或涂布等在聚丙烯层11等的表面上膜化,作为由树脂膜形成的第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等。

[0089] 金属端子用粘接性膜1中所含的第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等可以分别由树脂构成。作为构成第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等的树脂,例如可以列举聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、氟树脂、硅树脂、酚醛树脂、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯及这些的混合物或共聚物等,这些之中特别优选聚烯烃系树脂。作为聚烯烃系树脂,可以列举聚烯烃、酸改性聚烯烃等。作为聚烯烃,具体而言,可以列举:低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯等的聚乙烯;均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如,丙烯和乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如,丙烯和乙烯的无规共聚物)等的结晶性或非晶性的聚丙烯;乙烯－丁烯－丙烯的三元共聚物等。这些聚烯烃中,优选列举聚乙烯和聚丙烯,更优选列举聚丙烯。形成金属端子用粘接性膜1的表层的树脂,从降低热熔接时所需要的热量、缩短热熔接时间的观点(密封密合性的观点)考虑,优选无规聚丙烯。

[0090] 配置在蓄电器件用外装材料3侧的第一层12a更优选包含聚烯烃作为主成分,进一步优选包含聚丙烯作为主成分。其中,作为主成分,是指第一层12a所含的树脂成分中,含有率例如为50质量%以上、优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质

量％以上、进一步优选为90质量％以上、进一步优选为95质量％以上、进一步优选为98质量％以上、进一步优选为99质量％以上的树脂成分。例如，第一层12a包含聚丙烯作为主成分是指第一层12a所含的树脂成分中，聚丙烯的含有率例如为50质量％以上、优选为60质量％以上、更优选为70质量％以上、进一步优选为80质量％以上、进一步优选为90质量％以上、进一步优选为95质量％以上、进一步优选为98质量％以上、进一步优选为99质量％以上。

[0091] 另外，配置在金属端子2侧的第二层12b更优选包含酸改性聚烯烃作为主成分，进一步优选包含酸改性聚丙烯作为主成分。其中，主成分是指第二层12b所含的树脂成分中，含有率例如为50质量％以上、优选为60质量％以上、更优选为70质量％以上、进一步优选为80质量％以上、进一步优选为90质量％以上、进一步优选为95质量％以上、进一步优选为98质量％以上、进一步优选为99质量％以上的树脂成分。例如，第二层12b包含酸改性聚丙烯作为主成分是指第二层12b所含的树脂成分中，酸改性聚丙烯的含有率例如为50质量％以上、优选为60质量％以上、更优选为70质量％以上、进一步优选为80质量％以上、进一步优选为90质量％以上、进一步优选为95质量％以上、进一步优选为98质量％以上、进一步优选为99质量％以上。

[0092] 第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等的熔融峰温度分别优选为125℃以上、更优选为约130℃以上、进一步优选为约135℃以上。该熔融峰温度例如为180℃以下、优选为175℃以下、更优选为170℃以下、进一步优选为约165℃以下、进一步优选为约160℃以下。作为该熔融峰温度的优选范围，可以列举125～180℃左右、125～175℃左右、125～170℃左右、125～165℃左右、125～160℃左右、130～180℃左右、130～175℃左右、130～170℃左右、130～165℃左右、130～160℃左右、135～180℃左右、135～175℃左右、135～170℃左右、135～165℃左右、135～160℃左右。

[0093] 另外，第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等的厚度分别优选为约10μm以上、更优选为约15μm以上、进一步优选为约20μm以上，另外，优选为约120μm以下、更优选为约100μm以下、进一步优选为80μm以下。作为这些第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等的厚度的优选范围，可以列举10～120μm左右、10～100μm左右、10～80μm左右、15～120μm左右、15～100μm左右、15～80μm左右、20～120μm左右、20～100μm左右、20～80μm左右。

[0094] 此外，第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等中，可以与聚丙烯层11同样，包含公知的添加剂(上述的填充剂、颜料等)。关于填充剂、颜料的种类或添加量，与聚丙烯层11同样。

[0095] 从更合适地发挥本发明的效果的观点考虑，作为金属端子用粘接性膜1的总厚度，例如为约50μm以上、优选为约80μm以上、更优选为约90μm以上、进一步优选为约100μm以上。另外，本发明的金属端子用粘接性膜1的总厚度约为500μm以下、优选为约300μm以下、更优选为约250μm以下、进一步优选为200μm以下。作为本发明的金属端子用粘接性膜1的总厚度的优选范围，可以列举50～500μm左右、50～300μm左右、50～250μm左右、50～200μm左右、80～500μm左右、80～300μm左右、80～250μm左右、80～200μm左右、90～500μm左右、90～300μm左右、90～250μm左右、90～200μm左右、100～500μm左右、100～300μm左右、100～250μm左右、100～200μm左右。作为更具体的例子，例如在将本发明的金属端子用粘接性膜1在便携

电话、智能手机、平板用的比较小型的蓄电器件中使用的情况下,总厚度优选设为60～100μm左右,在电力储能系统、车载用的比较大型的蓄电器件中使用的情况下,总厚度优选设为100～250μm左右。

[0096] 另外,从更合适地发挥本发明的效果的观点考虑,将本发明的金属端子用粘接性膜1在温度200℃、面压0.25MPa、16秒钟的条件下加热后测定的熔融热优选为约50J/g以上、更优选为约55J/g以上、进一步优选为约60J/g以上,进一步优选为65J/g以上,另外,优选为约100J/g以下、更优选为约90J/g以下、进一步优选为约80J/g以下,作为优选范围,可以列举50～100J/g左右、50～90J/g左右、50～80J/g左右、55～100J/g左右、55～90J/g左右、55～80J/g左右、60～100J/g左右、60～90J/g左右、60～80J/g左右、65～100J/g左右、65～90J/g左右、65～80J/g左右。粘接性膜的加热后的熔融热能够通过控制构成聚丙烯层11的聚丙烯膜中的聚乙烯的含有率、聚合形式(均聚、嵌段或无规)、成膜条件(成膜时的温度和速度、冷却温度和速度等)来调整。粘接性膜的加热后的熔融热的测定方法如下所述。

[0097] ＜粘接性膜的加热后的熔融热的测定＞

[0098] 将本发明的金属端子用粘接性膜1在温度200℃、面压0.25MPa、16秒钟的条件下加热。该加热处理是假设粘接性膜配置在蓄电器件用外装材料与金属端子之间并被热熔接之后的物性的加热。然后,按照JIS K 7122:2012的规定测定熔融热。测定使用差示扫描量热计进行。将加热处理后的金属端子用粘接性膜1在－50℃保持15分钟后,以10℃/分钟的升温速度从－50℃升温到210℃,测定第一次的熔融热ΔH(J/g)后,在210℃保持10分钟。接着,以10℃/分钟的降温速度从210℃降温到－50℃保持15分钟。进而,以10℃/分钟的升温速度从－50℃升温到210℃,测定第二次的熔融热ΔH(J/g)。此外,将氮气的流量设为50ml/分钟。采用通过以上的步骤在第一次测得的熔融热ΔH(J/g)的值作为熔融热。熔融热设为在DSC曲线中由基线(连接从底线(base)到底线的棱线的起点和终点所形成的线)和峰包围的面积。

[0099] 另外,从更合适地发挥本发明的效果的观点考虑,本发明的金属端子用粘接性膜1的水蒸气透过度优选为约5.10g·mm/(m^2·天)以下、更优选为约4.20g·mm/(m^2·天)以下、进一步优选为约4.10g·mm/(m^2·天)以下、进一步优选为约4.00g·mm/(m^2·天)以下,另外,例如为约3.00g·mm/(m^2·天)以上、约0g·mm/(m^2·天)以上,作为优选范围,可以列举0～5.10g·mm/(m^2·天)左右、0～4.20g·mm/(m^2·天)左右、0～4.10g·mm/(m^2·天)左右、0～4.00g·mm/(m^2·天)左右、3.0～5.10g·mm/(m^2·天)左右、3.00～4.20g·mm/(m^2·天)左右、3.00～4.10g·mm/(m^2·天)左右、3.00～4.00g·mm/(m^2·天)左右。粘接性膜的水蒸气透过度的测定方法如下所述。

[0100] ＜粘接性膜的水蒸气透过度的测定＞

[0101] 首先,通过如下步骤,准备蓄电器件用外装材料(以下,有时也简记作“外装材料”)。例如作为基材层,准备二轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(厚度12μm)和拉伸尼龙(ONy)膜(厚度15μm)。将PET膜和ONy膜使用2液型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯系化合物)粘接,实施老化处理,由此得到PET膜(厚度12μm)/粘接剂层(固化后的厚度为3μm)/ONy膜(厚度15μm)从外侧依次叠层而成的基材层(厚度30μm)。另外,作为阻隔层,准备铝箔(JIS H4160:1994A8021H－O(厚度40μm))。接着,将基材层的ONy膜侧的表面与阻隔层使用2液型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯系化合物)粘接,实施老

化处理,由此得到基材层(厚度30μm)/粘接剂层(固化后的厚度为3μm)/阻隔层(厚度40μm)的叠层体依次叠层而成的、缺少比阻隔层靠内侧的层的模拟蓄电器件用外装材料(总厚度73μm)。

[0102] 接下来,如图9的示意图所示,将所得到的外装材料3裁断成纵向(MD)120mm、横向(TD)120mm的正方形(图9的(a))。另外,准备2片将粘接性膜1裁断成纵向(MD)120mm、横向(TD)10mm的长方形、和2片裁断成纵向(MD)100mm、横向(TD)10mm的长方形。在外装材料3的阻隔层侧上,沿着外装材料3的周边,相对配置纵向的长度相同的粘接性膜(图9的(b))。此时,使得粘接性膜的第二层侧成为外装材料3的阻隔层侧。接着,将聚四氟乙烯膜(PTFE膜,厚度100μm)放置在该叠层体的粘接性膜上(用PTFE膜覆盖粘接性膜的表面),以硅片/PTFE/该叠层体/PTFE/硅胶海绵片的状态,载置在被加热到200℃的压制机上,并且在压力0.25MPa的条件下,静置16秒钟,使粘接性膜与外装材料3热熔接。将热熔接后的叠层体自然冷却到25℃,从叠层体剥掉PTFE膜。该加热处理是假设粘接性膜配置在蓄电器件用外装材料与金属端子之间并被热熔接后的物性的加热。接下来,使粘接性膜成为内侧,将外装材料3在纵向上对折(图9的(c))。纵向(MD)120mm的金属端子用粘接性膜沿着后述的要热封的长边在外装材料3之间重叠2片配置,纵向(MD)100mm的金属端子用粘接性膜沿着后述的要热封的短边在外装材料3之间对折配置。外装材料3的周边部成为外装材料/粘接性膜/粘接性膜/外装材料依次叠层而成的叠层体(图9的(c))。

[0103] 接下来,使用热封棒(不锈钢板),在叠层体的长边和短边的位置,使叠层体的各层间热熔接,制成1条短边没有被热熔接的袋状(图9的(c))。热熔接的条件为:关于长边,使用宽度7mm的热封棒,以温度190℃、面压0.5MPa、1.5秒钟的条件热封1次(图9的(c)的s1)。另外,关于短边,使用宽度7mm的热封棒,以温度190℃、面压0.5MPa、1.5秒钟的条件热封1次(图9的(c)的s2)。在干燥室内干燥1天。接着,从没有热熔接的短边的位置,注入碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯:碳酸二甲酯=1:1:1(容积比)的液体(水分率0%)约3.0g(图9的(d)),对于没有热熔接的短边,也与上述短边同样热封(图9的(e)的s3)制成密封袋(图9的(e))。将该密封袋在温度65℃、相对湿度90%的环境下静置30天后,在干燥室内,通过卡尔费休法测定从密封袋取出的液体的水分率,得到含有水分(ppm)。从所得到的含有水分、投入的电解液量(g)、透过距离(mm)、透过截面积(m^2)、保存天数(天)计算,求出水蒸气透过度(g·mm/(m^2·天))。

[0104] 水蒸气透过度(g·mm/(m^2·天))=[所得到的含有水分(ppm)×投入的电解液(g)×透过距离(mm)]/[透过截面积(m^2)×保存天数(天)]

[0105] ·所得到的含有水分(ppm):通过卡尔费休法得到。

[0106] ·投入的电解液(g):3.0g

[0107] ·透过距离(mm):密封部宽度7mm

[0108] ·透过截面积(m^2):残存厚度(μm)×密封部内侧周长(mm)

[0109] ·保存天数(天):30天

[0110] [基材]

[0111] 在金属端子用粘接性膜1中,基材是作为金属端子用粘接性膜1的支撑体发挥功能的层,根据需要而设置。例如,也可以将聚丙烯层11设为基材。例如,在为将基材作为中间层的金属端子用粘接性膜1的情况下,预先准备该基材的卷筒,使用挤出机和T型模铸装置,在

从该卷筒卷出的基材的表面将聚丙烯等以规定的厚度挤出,由此能够制造多层结构的金属端子用粘接性膜1。

[0112] 基材可以由上述的聚丙烯层11形成,也可以由上述的第一层12a、第二层12b、第三层12c、第四层12d等形成。

[0113] 基材例如能够由树脂膜形成。在由树脂膜形成基材的情况下,将基材与第一层12a等叠层制造本发明的金属端子用粘接性膜1时,也可以使用预先形成的树脂膜作为基材。另外,也可以将形成基材的树脂通过挤出成型或涂布等在第一层12a等的表面上膜化,作为由树脂膜形成的基材。

[0114] 关于形成基材的原材料,没有特别限制。作为形成基材的原材料,例如可以列举聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、氟树脂、硅树脂、酚醛树脂、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯及这些的混合物或共聚物等,这些之中,特别优选聚烯烃系树脂。即,形成基材的原材料优选聚烯烃、酸改性聚烯烃等的包含聚烯烃骨架的树脂。构成基材的树脂包含聚烯烃骨架这一点能够通过例如红外分光法、气相色谱质谱分析法等来分析。

[0115] 基材优选包含聚烯烃系树脂,优选包含聚烯烃,进一步优选为由聚烯烃形成的层。由聚烯烃形成的层可以是拉伸聚烯烃膜,也可以是未拉伸聚烯烃膜,但优选为未拉伸聚烯烃膜。作为聚烯烃,具体而言,可以列举:低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯等的聚乙烯;均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如,丙烯和乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如,丙烯和乙烯的无规共聚物)等的结晶性或非晶性的聚丙烯;乙烯—丁烯—丙烯的三元共聚物等。这些聚烯烃中,优选列举聚乙烯和聚丙烯,更优选列举聚丙烯。另外,由于耐电解液性优异,基材优选包含均聚丙烯,更优选由均聚丙烯形成,进一步优选为未拉伸均聚丙烯膜。

[0116] 作为聚酰胺,具体而言,可以列举:尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙12、尼龙46、尼龙6与尼龙66的共聚物等的脂肪族系聚酰胺;包含源自对苯二甲酸和/或间苯二甲酸的结构单元的尼龙6I、尼龙6T、尼龙6IT、尼龙6I6T(I表示间苯二甲酸,T表示对苯二甲酸)等的六亚甲基二胺—间苯二甲酸—对苯二甲酸共聚聚酰胺、聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)等的包含芳香族的聚酰胺;聚氨甲基环己基己二酰胺(PACM6)等的脂环系聚酰胺;以及使内酰胺成分或4,4′—二苯基甲烷—二异氰酸酯等的异氰酸酯成分共聚而成的聚酰胺、作为共聚聚酰胺与聚酯或聚亚烷基醚二醇的共聚物的聚酯酰胺共聚物、或聚醚酯酰胺共聚物;这些的共聚物等。这些的聚酰胺可以单独使用1种,还可以组合使用2种以上。

[0117] 作为聚酯,具体而言,可以列举聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、以对苯二甲酸乙二醇酯为重复单元的主体的共聚聚酯、以对苯二甲酸丁二醇酯为重复单元的主体的共聚聚酯等。另外,作为以对苯二甲酸乙二醇酯为重复单元的主体的共聚聚酯,具体而言,可以列举:将对苯二甲酸乙二醇酯作为重复单元的主体与间苯二甲酸乙二醇酯聚合的共聚物聚酯(以下,仿照聚乙二醇(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)进行缩写)、聚乙烯(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)、聚乙烯(对苯二甲酸酯/己二酸酯)、聚乙烯(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸磺酸钠)、聚乙烯(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸磺酸钠)、聚乙烯(对苯二甲酸酯/苯基—二甲酸酯)、聚乙烯(对苯二甲酸酯/癸烷二甲酸酯)等。另外,作为以对苯二甲酸丁二醇酯为重复单

元的主体的共聚聚酯,具体而言,可以列举将对苯二甲酸丁二醇酯作为重复单元的主体与丁二醇间苯二甲酸酯聚合的共聚物聚酯(以下,仿照聚丁二醇(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)进行缩写)、聚丁二醇(对苯二甲酸酯/己二酸酯)、聚丁二醇(对苯二甲酸酯/癸二酸酯)、聚丁二醇(对苯二甲酸酯/癸烷二甲酸酯)、聚萘二甲酸丁二醇酯等。这些的聚酯可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0118] 另外,基材可以由以上述的树脂形成的无纺布形成。在基材为无纺布的情况下,基材优选由上述的聚烯烃系树脂、聚酰胺树脂等构成。

[0119] 基材的熔融峰温度优选为120℃以上、更优选为约130℃以上、进一步优选为约140℃以上。从同样的观点考虑,该熔融峰温度例如为210℃以下、优选为200℃以下、更优选为190℃以下、进一步优选为约180℃以下、进一步优选为约170℃以下。作为该熔融峰温度的优选范围,可以列举120～210℃左右、120～200℃左右、120～190℃左右、120～180℃左右、120～170℃左右、130～210℃左右、130～200℃左右、130～190℃左右、130～180℃左右、130～170℃左右、140～210℃左右、140～200℃左右、140～190℃左右、140～180℃左右、140～170℃左右。

[0120] 基材可以为单层,也可以为多层。

[0121] 另外,通过在基材中配合着色剂,也能够将基材制成包含着色剂的层。另外,也可以选择透明度低的树脂,调整光透过度。在基材为膜的情况下,也可以使用着色膜、或使用透明度低的膜。另外,在基材为无纺布的情况下,可以使用包含着色剂的纤维或利用粘合剂的无纺布、或透明度低的无纺布。

[0122] 在基材由树脂膜构成的情况下,可以在基材的表面根据需要实施电晕放电处理、臭氧处理、等离子体处理等的公知的易粘接手段。

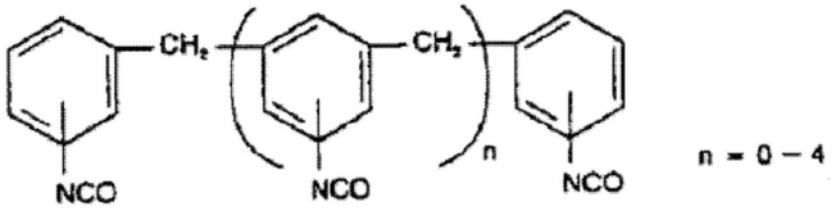
[0123] 另外,从更合适地发挥本发明的效果的观点考虑,基材的厚度优选为约20μm以上、更优选为约30μm以上、进一步优选为约40μm以上,另外,优选为约120μm以下、更优选为约110μm以下、进一步优选为100μm以下。作为基材的厚度的优选范围,可以列举20～120μm左右、20～110μm左右、20～100μm左右、30～120μm左右、30～110μm左右、30～100μm左右、40～120μm左右、40～110μm左右、40～100μm左右。

[0124] [粘接促进剂层13]

[0125] 粘接促进剂层13是例如以牢固地粘接聚丙烯层11与第一层12a、以及聚丙烯层11与第二层12b为目的而根据需要设置的层(参照图7)。粘接促进剂层13可以仅设置在聚丙烯层11与第一层12a和第二层12b之间的一侧,也可以设置在两侧。

[0126] 粘接促进剂层13能够使用异氰酸酯系、聚乙烯亚胺系、聚酯系、聚氨酯系、聚丁二烯系等的公知的粘接促进剂形成。从获得牢固的密合强度的观点考虑,这些之中,优选由异氰酸酯系的粘接促进剂形成。作为异氰酸酯系的粘接促进剂,由选自三异氰酸酯单体、聚合MDI中的异氰酸酯成分构成的粘接促进剂的层压强度优异,且高温下的层压强度的降低小。特别是特别优选利用由作为三异氰酸酯单体的三苯基甲烷－4,4′,4″－三异氰酸酯或作为聚合MDI的聚亚甲基聚苯基多异氰酸酯(NCO含有率约为30％,粘度为200～700mPa・s)构成的粘接促进剂来形成。另外,也优选利用作为三异氰酸酯单体的三(对异氰酸酯苯基)硫代磷酸酯、或以聚乙烯亚胺系为主剂、以聚碳二亚胺为交联剂的2液固化型的粘接促进剂来形成。

[0127] 粘接促进剂层13能够通过由棒涂法、辊涂法、凹版涂布法等的公知的涂布法涂布并干燥来形成。作为粘接促进剂的涂布量，在为由三异氰酸酯构成的粘接促进剂的情况下，为20～100mg/m^2左右、优选为40～60mg/m^2左右，在为由聚合MDI构成的粘接促进剂的情况下，为40～150mg/m^2左右、优选为60～100mg/m^2左右，在为以聚乙烯亚胺系为主剂、以聚碳二亚胺为交联剂的2液固化型的粘接促进剂的情况下，为5～50mg/m^2左右、优选为10～30mg/m^2左右。此外，三异氰酸酯单体是在1个分子中具有3个异氰酸酯基的单体，聚合MDI是MDI和MDI聚合而成的MDI寡聚物的混合物，由下述式表示。

[0128] 

[0129] 从更合适地发挥本发明的效果的观点考虑，优选第一层12a与聚丙烯层11面接触，且第二层12b与聚丙烯层11面接触。

[0130] 作为本发明的金属端子用粘接性膜1的优选叠层结构的具体例，可以列举：由聚丙烯形成的第一层12a/由聚丙烯形成的聚丙烯层11/由酸改性聚丙烯形成的第二层12b依次叠层而成的3层结构；由酸改性聚丙烯形成的第一层12a/由聚丙烯形成的聚丙烯层11/由酸改性聚丙烯形成的第二层12b依次叠层而成的3层结构；由聚丙烯形成的第一层12a/由聚丙烯形成的聚丙烯层11/由聚丙烯形成的第三层12c/由酸改性聚丙烯形成的第二层12b依次叠层而成的4层结构；由酸改性聚丙烯形成的第一层12a/由聚丙烯形成的聚丙烯层11/由聚丙烯形成的第三层12c/由酸改性聚丙烯形成的第二层12b依次叠层而成的4层结构等。

[0131] 本发明的金属端子用粘接性膜1优选由聚烯烃系树脂形成。例如本发明的金属端子用粘接性膜1所含的树脂成分优选仅为聚烯烃系树脂，更优选仅为酸改性聚烯烃和聚烯烃，进一步优选仅为酸改性聚丙烯和聚丙烯。关于优选的酸改性聚烯烃和聚烯烃分别如上所述。

[0132] 作为使金属端子用粘接性膜1存在于金属端子2与蓄电器件用外装材料3之间的方法，没有特别限制，例如如图1～3所示，在金属端子2被蓄电器件用外装材料3夹持的部分中，可以在金属端子2上卷绕金属端子用粘接性膜1。另外，省略图示，在金属端子2被蓄电器件用外装材料3夹持的部分中，可以使金属端子用粘接性膜1以横跨2个金属端子2的方式，配置在金属端子2的两面侧。

[0133] [金属端子2]

[0134] 本发明的金属端子用粘接性膜1位于金属端子2与蓄电器件用外装材料3之间来使用。金属端子2(极耳)是与蓄电器件元件4的电极(正极或负极)电连接的导电部件，由金属材料构成。作为构成金属端子2的金属材料，没有特别限制，例如可以列举铝、镍、铜等。例如，与锂离子蓄电器件的正极连接的金属端子2通常由铝等构成。另外，与锂离子蓄电器件的负极连接的金属端子2通常由铜、镍等构成。

[0135] 从提高耐电解液性的观点考虑，金属端子2的表面优选实施化学法表面处理。例如在金属端子2由铝形成的情况下，作为化学法表面处理的具体例，可以列举形成磷酸盐、铬酸盐、氟化物、三嗪硫醇化合物等的耐腐蚀性覆膜的公知的方法。在形成耐腐蚀性覆膜的方

法中,也适合利用由酚醛树脂、氟化铬(III)化合物、磷酸的3种成分构成的物质的磷酸铬酸盐处理。

[0136] 金属端子2的大小根据使用的蓄电器件的大小等适当设定即可。作为金属端子2的厚度,可以列举优选为50～1000μm左右、更优选为70～800μm左右。另外,作为金属端子2的长度,可以列举优选为1～200mm左右、更优选为3～150mm左右。另外,作为金属端子2的宽度,可以列举优选为1～200mm左右、更优选为3～150mm左右。

[0137] [蓄电器件用外装材料3]

[0138] 作为蓄电器件用外装材料3,可以列举具有由依次至少具有基材层31、阻隔层33和热熔接性树脂层35的叠层体形成的叠层结构的材料。图8中作为蓄电器件用外装材料3的截面结构的一例,表示了依次叠层有基材层31、根据需要设置的粘接剂层32、阻隔层33、根据需要设置的粘接层34和热熔接性树脂层35的方式。在蓄电器件用外装材料3中,基材层31处于外层侧,热熔接性树脂层35处于最内层。在蓄电器件的组装时,通过使位于蓄电器件元件4的周缘的热熔接性树脂层35彼此面接触来进行热熔接,而将蓄电器件元件4密封,封装蓄电器件元件4。此外,在图1到图3中表示了使用通过压花成型等成型得到的压花类型的蓄电器件用外装材料3时的蓄电器件10,但蓄电器件用外装材料3也可以是没有成型的袋型。此外,袋型中存在三边封、四边封、枕式等,可以是任何类型。

[0139] 作为构成蓄电器件用外装材料3的叠层体的厚度,没有特别限制,关于上限,从成本削减、能量密度提高等的观点考虑,例如可以列举约190μm以下、优选为约180μm以下、约160μm以下、约155μm以下、约140μm以下、约130μm以下、约120μm以下,关于下限,从维持保护蓄电器件元件4这样的蓄电器件用外装材料3的功能的观点考虑,优选列举约35μm以上、约45μm以上、约60μm以上、约80μm以上,关于优选范围,例如可以列举35～190μm左右、35～180μm左右、35～160μm左右、35～155μm左右、35～140μm左右、35～130μm左右、35～120μm左右、45～190μm左右、45～180μm左右、45～160μm左右、45～155μm左右、45～140μm左右、45～130μm左右、45～120μm左右、60～190μm左右、60～180μm左右、60～160μm左右、60～155μm左右、60～140μm左右、60～130μm左右、60～120μm左右、80～190μm左右、80～180μm左右、80～160μm左右、80～155μm左右、80～140μm左右、80～130μm左右、80～120μm左右。

[0140] (基材层31)

[0141] 在蓄电器件用外装材料3中,基材层31是作为蓄电器件用外装材料的基材发挥功能的层,是形成最外层侧的层。

[0142] 关于形成基材层31的原材料,只要具有绝缘性即可,没有特别限制。作为形成基材层31的原材料,例如可以列举聚酯、聚酰胺、环氧、丙烯酸树脂、氟树脂、聚氨酯、硅树脂、酚醛、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、和这些的混合物或共聚物等。聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等的聚酯具有耐电解液性优异、不易因电解液的附着发生白化等的优点,适合作为基材层31的形成原材料使用。另外,聚酰胺膜的拉伸性优异,能够防止成型时的基材层31的树脂破裂造成的白化的发生,适合作为基材层31的形成原材料使用。

[0143] 基材层31可以由1轴或2轴拉伸的树脂膜形成,还可以由未拉伸的树脂膜形成。其中,1轴或2轴拉伸的树脂膜、特别是2轴拉伸的树脂膜通过取向结晶化而耐热性提高,因此适合作为基材层31使用。

[0144] 这些之中,作为形成基材层31的树脂膜,优选列举尼龙、聚酯,更优选列举2轴拉伸

尼龙、2轴拉伸聚酯。

[0145] 基材层31中,为了使耐针孔性和作为蓄电器件的包装体时的绝缘性提高,也可以叠层不同原材料的树脂膜。具体而言,可以列举聚酯膜与尼龙膜叠层而成的多层结构、2轴拉伸聚酯与2轴拉伸尼龙叠层而成的多层结构等。在将基材层31制成多层结构的情况下,各树脂膜可以经由粘接剂粘接,还可以不经由粘接剂而直接叠层。在不经由粘接剂粘接的情况下,例如可以列举共挤出法、夹层层压法、热层压法等在热熔融状态下粘接的方法。

[0146] 另外,可以为了提高成型性而使基材层31低摩擦化。在使基材层31低摩擦化的情况下,关于其表面的摩擦系数没有特别限制,例如可以列举1.0以下。为了使基材层31低摩擦化,例如可以列举消光处理、滑爽剂的薄膜层的形成、这些的组合等。

[0147] 关于基材层31的厚度,例如可以列举10～50μm左右、优选为15～30μm左右。

[0148] (粘接剂层32)

[0149] 在蓄电器件用外装材料3中,粘接剂层32是为了对基材层31赋予密合性而根据需要配置在基材层31上的层。即,粘接剂层32设置在基材层31与阻隔层33之间。

[0150] 粘接剂层32由能够将基材层31与阻隔层33粘接的粘接剂形成。粘接剂层32的形成中使用的粘接剂可以为2液固化型粘接剂,还可以是1液固化型粘接剂。另外,关于粘接剂层32的形成所使用的粘接剂的粘接机理,也没有特别限制,可以是化学反应型、溶剂挥发型、热熔融型、热压型等的任意机理。

[0151] 作为粘接剂层32的形成中能够使用的粘接剂的树脂成分,从展延性、高湿度条件下的耐久性、黄变抑制作用、热封时的热劣化抑制作用等优异、抑制基材层31与阻隔层33之间的层压强度的降低而有效地抑制脱层的发生的观点考虑,优选列举:聚氨酯系2液固化型粘接剂;聚酰胺、聚酯、或它们与改性聚烯烃的掺混树脂。

[0152] 另外,粘接剂层32也可以由不同的粘接剂成分多层化。在将粘接剂层32由不同的粘接剂成分多层化的情况下,从提高基材层31与阻隔层33的层压强度的观点考虑,优选作为配置在基材层31侧的粘接剂成分,选择与基材层31的粘接性优异的树脂,作为配置在阻隔层33侧的粘接剂成分,选择与阻隔层33的粘接性优异的粘接剂成分。在粘接剂层32由不同的粘接剂成分多层化的情况下,具体而言,作为配置在阻隔层33侧的粘接剂成分,优选列举包含酸改性聚烯烃、金属改性聚烯烃、聚酯与酸改性聚烯烃的混合树脂、共聚聚酯的树脂等。

[0153] 关于粘接剂层32的厚度,例如可以列举2～50μm左右、优选为3～25μm左右。

[0154] (阻隔层33)

[0155] 在蓄电器件用外装材料3中,阻隔层33是除了提高蓄电器件用外装材料的强度以外,还具有能够防止水蒸气、氧、光等侵入蓄电器件内部的功能的层。阻隔层33优选为金属层、即由金属形成的层。作为构成阻隔层33的金属,具体而言,可以列举铝、不锈钢、钛等,优选列举铝。阻隔层33例如能够由金属箔或金属蒸镀膜、无机氧化物蒸镀膜、含碳的无机氧化物蒸镀膜、设置有这些蒸镀膜的膜等形成,优选由金属箔形成,进一步优选由铝箔形成。在蓄电器件用外装材料的制造时,从防止阻隔层33产生褶皱或针孔的观点考虑,阻隔层例如更优选由经过退火处理的铝(JIS H4160:1994 A8021H－O、JIS H4160:1994 A8079H－O、JIS H4000:2014 A8021P－O、JIS H4000:2014 A8079P－O)等软质铝箔形成。

[0156] 关于阻隔层33的厚度,从使蓄电器件用外装材料薄型化、并且即使经过成型也不

易产生针孔的观点考虑,可以优选列举10～200μm左右、更优选为20～100μm左右、20～45μm左右、45～65μm左右、65～85μm左右。

[0157] 另外,阻隔层33为了粘接的稳定化、防止溶解或腐蚀等,优选至少一个面、优选为两个面进行了化学法表面处理。其中,化学法表面处理是指在阻隔层的表面形成耐腐蚀性覆膜的处理。

[0158] (粘接层34)

[0159] 在蓄电器件用外装材料3中,粘接层34是为了牢固地粘接热熔接性树脂层35而根据需要设置在阻隔层33与热熔接性树脂层35之间的层。

[0160] 粘接层34通过能够将阻隔层33与热熔接性树脂层35粘接的粘接剂形成。关于粘接层的形成所使用的粘接剂的组成没有特别限制,例如可以列举包含酸改性聚烯烃的树脂组合物。作为酸改性聚烯烃,可以例示与第一层12a和第二层12b中例示的相同的物质。

[0161] 关于粘接层34的厚度,例如可以列举1～40μm左右、优选为2～30μm左右。

[0162] (热熔接性树脂层35)

[0163] 在蓄电器件用外装材料3中,热熔接性树脂层35对应于最内层,是在蓄电器件的组装时热熔接性树脂层彼此热熔接而密封蓄电器件元件的层。

[0164] 关于热熔接性树脂层35所使用的树脂成分,只要能够热熔接即可,没有特别限制,例如可以列举聚烯烃、环状聚烯烃。

[0165] 作为上述聚烯烃,具体而言,可以列举:低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯等的聚乙烯;均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如,丙烯和乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如,丙烯和乙烯的无规共聚物)等的结晶性或非晶性的聚丙烯;乙烯－丁烯－丙烯的三元共聚物等。这些聚烯烃之中,也优选列举聚乙烯和聚丙烯。

[0166] 上述环状聚烯烃是烯烃与环状单体的共聚物,作为上述环状聚烯烃的构成单体的烯烃,例如可以列举乙烯、丙烯、4－甲基－1－戊烯、丁二烯、异戊二烯等。另外,作为上述环状聚烯烃的构成单体的环状单体,例如可以列举:降冰片烯等的环状烯烃;具体为环戊二烯、双环戊二烯、环已二烯、降冰片二烯等的环状二烯等。这些聚烯烃中,可以优选列举环状烯烃、进一步优选为降冰片烯。作为构成单体,还可以列举苯乙烯。

[0167] 这些树脂成分中,也优选列举结晶性或非晶性的聚烯烃、环状聚烯烃、和这些的共混聚合物;进一步优选为聚乙烯、聚丙烯、乙烯和降冰片烯的共聚物、以及这些之中的2种以上的共混聚合物。

[0168] 热熔接性树脂层35可以仅由1种树脂成分单独形成,还可以由2种以上的树脂成分组合而成的共混聚合物形成。此外,热熔接性树脂层35可以仅由1层形成,但也可以由相同或不同的树脂成分以2层以上形成。如果第二层12b与热熔接性树脂层35的树脂共通,则这些层间的密合性提高,因此特别优选。

[0169] 另外,作为热熔接性树脂层35的厚度,没有特别限制,可以列举2～2000μm左右、优选为5～1000μm左右、进一步优选为10～500μm左右。另外,作为热熔接性树脂层35的厚度,例如可以列举约100μm以下、优选为约85μm以下、更优选为15～85μm左右。此外,例如在后述的粘接层34的厚度为10μm以上的情况下,作为热熔接性树脂层35的厚度,可以优选列举约85μm以下、更优选为15～45μm左右,例如在后述的粘接层34的厚度小于10μm的情况或没有

设置粘接层34的情况下,作为热熔接性树脂层35的厚度,可以优选列举约20μm以上、更优选为35～85μm左右。

[0170] 本发明的蓄电器件用外装材料也可以制成包含用于蓄电器件蓄电器件用外装材料和本发明的金属端子用粘接性膜的套件的形态。在该情况下,成为适用对象的蓄电器件包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;封装该蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料;和分别与正极和负极电连接并突出到蓄电器件用外装材料的外侧的金属端子。本发明的套件在使用时,以本发明的金属端子用粘接性膜位于金属端子与蓄电器件用外装材料之间的方式使用。

[0171] 2.蓄电器件

[0172] 本发明的蓄电器件10包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件4;封装该蓄电器件元件4的蓄电器件用外装材料3;和分别与正极和负极电连接且突出到蓄电器件用外装材料3的外侧的金属端子2。在本发明的蓄电器件10中,特征在于,在金属端子2与蓄电器件用外装材料3之间存在本发明的金属端子用粘接性膜1。即,本发明的蓄电器件10能够通过包括使本发明的金属端子用粘接性膜1存在于金属端子2与蓄电器件用外装材料3之间的工序的方法来制造。

[0173] 具体而言,通过将至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件4用蓄电器件用外装材料3以分别与正极和负极连接的金属端子2突出到外侧的状态,使本发明的金属端子用粘接性膜1位于金属端子2与热熔接性树脂层35之间,在蓄电器件元件4的周缘能够形成蓄电器件用外装材料3的凸缘部(热熔接性树脂层35彼此接触的区域,蓄电器件用外装材料3的周缘部3a)的方式进行包覆,将凸缘部的热熔接性树脂层35彼此热封使其密封,从而可以提供使用了蓄电器件用外装材料3的蓄电器件10。此外,在使用蓄电器件用外装材料3收纳蓄电器件元件4的情况下,以蓄电器件用外装材料3的热熔接性树脂层35成为内侧(与蓄电器件元件4接触的面)的方式使用。

[0174] 本发明的蓄电器件用外装材料能够适合用于电池(包括电容器(condenser)、电容器(capacitor)等)等的蓄电器件。而且,本发明的蓄电器件用外装材料可以用于一次电池、二次电池的任意一种,优选为二次电池。关于可以应用本发明的蓄电器件用外装材料的二次电池的种类,没有特别限制,例如可以列举锂离子电池、锂离子聚合物电池、全固体电池、半固体电池、准固体电池、聚合物电池、全树脂电池、铅蓄电池、镍－氢蓄电池、镍－镉蓄电池、镍－铁蓄电池、镍－锌蓄电池、氧化银－锌蓄电池、金属空气电池、多价阳离子电池、电容器(condenser)、电容器(capacitor)等。这些二次电池中,作为本发明的蓄电器件用外装材料的优选的应用对象,也可以列举锂离子电池和锂离子聚合物电池。

[0175] 实施例

[0176] 以下列出实施例和比较例,对本发明进行详细说明。但本发明并不限定于实施例。

[0177] ＜金属端子用粘接性膜的制造＞

[0178] 实施例1

[0179] 使用挤出机和T型模铸装置,在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃、厚度80μm)的一个面,以厚度60μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r－PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),在另一个面以厚度60μm挤出作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(r－PP层(无规聚丙烯层)、熔融峰

温度140℃)，得到第一层(r－PP层、厚度60μm)/聚丙烯层(CPP层、厚度80μm)/第二层(r－PPa层、厚度60μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度200μm)。

[0180] 在各实施例和比较例的粘接性膜中，后述的聚丙烯层的海岛结构的岛部比率、粘接性膜的软链段成分比率、粘接性膜的加热后的熔融热分别通过控制聚丙烯膜中的聚乙烯的含有率、聚合形式(均聚、嵌段或无规)、成膜条件(成膜时的温度和速度、冷却温度和速度等)来调整。

[0181] 实施例2

[0182] 使用挤出机和T型模铸装置，在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃、厚度50μm)的一个面，以厚度100μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r－PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃)，在另一个面，以厚度50μm挤出作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(r－PP层(无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃)，得到第一层(r－PP层(无规聚丙烯层)、厚度50μm)/聚丙烯层(CPP层、厚度50μm)/第二层(r－PPa层、厚度100μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度200μm)。

[0183] 实施例3

[0184] 使用挤出机和T型模铸装置，在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃、厚度80μm)的一个面，分别以厚度40μm、20μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r－PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃)和作为位于聚丙烯层与第二层之间的第三层的马来酸酐改性聚丙烯(h－PPa层(马来酸酐改性均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃)。另外，在作为聚丙烯层的聚丙烯膜的另一个面，作为外装材料侧的第一层以厚度60μm挤出聚丙烯(r－PP层(无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃)，得到第一层(r－PP层、厚度60μm)/聚丙烯层(CPP层、厚度80μm)/第三层(h－PPa层、厚度20μm)/第二层(r－PPa层、厚度40μm)依次叠层的粘接性膜(总厚度200μm)。

[0185] 实施例4

[0186] 使用挤出机和T型模铸装置，在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃、厚度80μm)的一个面，分别以厚度30μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r－PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃)、和作为位于聚丙烯层与第二层之间的第三层的马来酸酐改性聚丙烯(h－PPa层(马来酸酐改性均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃)。另外，在作为聚丙烯层的聚丙烯膜的另一个面，作为外装材料侧的第一层以厚度60μm挤出聚丙烯(r－PP层(无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃)，得到第一层(r－PP层、厚度60μm)/聚丙烯层(CPP层、厚度80μm)/第三层(h－PPa层、厚度30μm)/第二层(r－PPa层、厚度30μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度200μm)。

[0187] 实施例5

[0188] 使用挤出机和T型模铸装置，在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃、厚度40μm)的一个面，以厚度20μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r－PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃)，在另一个面以厚度20μm挤出作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(r－PP层(无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃)，得到第一层(r－PP层、厚度20μm)/聚丙烯层(CPP层、厚度40μm)/第二层(r－PPa层、厚度20μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度80μm)。

[0189] 实施例6

[0190] 使用挤出机和T型模铸装置,在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃、厚度30μm)的一个面,以厚度25μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r—PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),在另一面以厚度25μm挤出作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(r—PP层(无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),得到第一层(r—PP层、厚度25μm)/聚丙烯层(CPP层、厚度30μm)/第二层(r—PPa层、厚度25μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度80μm)。

[0191] 实施例7

[0192] 使用挤出机和T型模铸装置,在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃、厚度30μm)的一个面,以厚度20μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r—PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),在另一个面以厚度30μm挤出作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(r—PP层(无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),得到第一层(r—PP层、厚度30μm)/聚丙烯层(CPP层、厚度30μm)/第二层(r—PPa层、厚度20μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度80μm)。

[0193] 实施例8

[0194] 使用多层空冷吹塑成型,将作为聚丙烯层的聚丙烯膜(PP层)、熔融峰温度160℃、厚度80μm)、作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r—PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃、厚度37.5μm)、作为外装材料侧的第一层的马来酸酐改性聚丙烯(r—PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃、厚度37.5μm)成型,得到第一聚烯烃层(PPa层厚度37.5μm)/基材(PP层厚度80μm)/第二聚烯烃层(PPa层厚度37.5μm)依次叠层而成的金属端子用粘接性膜(总厚度150μm)。

[0195] 实施例9

[0196] 将作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃、厚度80μm)制成粘接性膜(总厚度80μm)。通过聚丙烯层的聚乙烯的添加量,调整海岛结构的岛部比率。

[0197] 实施例10

[0198] 使用挤出机和T型模铸装置,在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃、厚度80μm)的一个面,以厚度60μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r—PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),在另一个面以厚度60μm挤出作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(h—PP层(均聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),得到第一层(h—PP层、厚度60μm)/聚丙烯层(CPP层、厚度80μm)/第二层(r—PPa层、厚度60μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度200μm)。

[0199] 实施例11

[0200] 使用挤出机和T型模铸装置,在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃、厚度80μm)的一个面,以厚度60μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(h—PPa层(马来酸酐改性均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃),在另一面,以厚度60μm挤出作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(r—PP层(无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),得到第一层(r—PP层、厚度60μm)/聚丙烯层(CPP层、厚度80μm)/第二层(h—PPa层、厚度60μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度200μm)。

[0201] 实施例12

[0202] 使用挤出机和T型模铸装置,在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃、厚度80μm)的一个面,以厚度60μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r—PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),在另一个面,以厚度60μm挤出作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(h—PP层(均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃),得到第一层(h—PP层、厚度60μm)/聚丙烯层(CPP层、厚度80μm)/第二层(r—PPa层、厚度60μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度200μm)。

[0203] 实施例13

[0204] 使用挤出机和T型模铸装置,在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃、厚度80μm)的一个面,以厚度60μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(h—PPa层(马来酸酐改性均聚丙烯层)、熔融峰温度160℃),在另一个面,以厚度60μm挤出作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(r—PP层(无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),得到第一层(r—PP层、厚度60μm)/聚丙烯层(CPP层、厚度80μm)/第二层(h—PPa层、厚度60μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度200μm)。

[0205] 实施例14

[0206] 使用多层空冷吹塑成型,将作为聚丙烯层的聚丙烯膜(h—PP层、熔融峰温度160℃、厚度30μm)、作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r—PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃、厚度50μm)、作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(r—PP层(无规聚丙烯层、熔融峰温度140℃、厚度20μm))成型,得到第一聚烯烃层(PP层厚度20μm)/基材(PP层厚度30μm)/第二聚烯烃层(PPa层厚度50μm)依次叠层而成的金属端子用粘接性膜(总厚度100μm)。

[0207] 比较例1

[0208] 使用多层空冷吹塑成型,将作为聚丙烯层的聚丙烯膜(PP层)、熔融峰温度160℃、厚度20μm)、作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r—PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃、厚度40μm)、聚丙烯(r—PP层(无规聚丙烯层、熔融峰温度140℃、厚度35μm)、作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(r—PP层(无规聚丙烯层、熔融峰温度140℃、厚度20μm))、聚丙烯(r—PP层(无规聚丙烯层、熔融峰温度140℃、厚度35μm))成型,得到PP层(厚度20μm)/PP层(厚度35μm)/PP层(厚度20μm)/PP层(厚度35μm)/PPa层(厚度40μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度150μm)。

[0209] 比较例2

[0210] 将作为聚丙烯层的聚丙烯膜(CPP层(未拉伸均聚丙烯层)、均聚丙烯、熔融峰温度160℃、厚度80μm)制成粘接性膜(总厚度80μm)。通过聚丙烯层的聚乙烯的添加量,调整海岛结构的岛部比率。

[0211] 比较例3

[0212] 使用挤出机和T型模铸装置,在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(PP层(聚丙烯层)、聚丙烯、熔融峰温度160℃、厚度70μm),以厚度70μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r—PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),在另一个面,以厚度60μm共挤出作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(r—PP层(无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),得到第一层(r—PP层(无规聚丙烯层)、厚度60μm)/聚丙烯层(PP层、厚度70μm)/第二层(r—PPa层、厚度70μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度200μm)。

[0213] 比较例4

[0214] 使用挤出机和T型模铸装置,在作为聚丙烯层的聚丙烯膜(PP层(均聚丙烯层)、聚丙烯、熔融峰温度160℃、厚度60μm),以厚度50μm挤出作为金属端子侧的第二层的马来酸酐改性聚丙烯(r－PPa层(马来酸酐改性无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),在另一个面,以厚度40μm挤出作为外装材料侧的第一层的聚丙烯(r－PP层(无规聚丙烯层)、熔融峰温度140℃),得到第一层(r－PP层(无规聚丙烯层)、厚度40μm)/聚丙烯层(PP层、厚度60μm)/第二层(r－PPa层、厚度50μm)依次叠层而成的粘接性膜(总厚度150μm)。

[0215] ＜聚丙烯层的海岛结构的岛部比率的测定＞

[0216] 粘接性膜的聚丙烯层的海岛结构的岛部比率通过以下的方法测定。在粘接性膜由聚丙烯层的单层构成的情况下,将该单层的聚丙烯层作为测定对象。另外,在粘接性膜由多层构成的情况下,将粘接性膜的不构成表面的聚丙烯层作为测定对象,将岛部比率最小的聚丙烯层(具体而言,实施例1～14和比较例2～4中为h－CPP层或r－CPP层,比较例1中为h－PP层)的岛部比率表示于表1。

[0217] 在热固性的环氧树脂内包埋粘接性膜并固化。使用市售品的旋转式切片机(LEICA制UC6)和金刚石刀,制作目标方向的截面(与TD平行的方向且厚度的方向的截面),此时,通过利用液氮的冷冻超薄切片机,在－70℃进行截面制作。每个包埋树脂用四氧化钌染色12小时。进行染色时,聚丙烯发生膨胀,因此对膨胀部分用切片机修剪,向着MD的方向从100nm以300nm为增量进行切割,合计切割1μm到2μm左右时,如下观察聚丙烯层露出的截面。关于染色的截面,利用场发射扫描型电子显微镜(日立高新技术株式会社制S－4800TYPE1,测定条件:3kV 20mA High WD6mm检测器(Upper))观测,获得图像(倍率为10000倍)。接着,使用能够将图像二值化的图像处理软件(三谷商事制图像解析软件WinROOF(Ver7.4),对该图像,将海岛结构的岛的部分和海的部分二值化,求出岛的部分的合计面积的比例(岛的部分的合计面积/图像的测定范围的面积)。将结果表示于表1。此外,在本测定中,由于岛部分比海部分染色更多,因此岛部分比海部分看起来更亮。

[0218] [图像处理条件]

[0219] 图像处理使用图像解析软件ImageJ进行。具体而言,以灰度图像(JPEG)的数字文件的形式获得SEM图像,按照下述的二值化处理步骤和参数进行处理,将阈值以上的色调(明)的像素输出为1,将小于阈值的色调(暗)的像素输出为0,将将分别规定为岛部、海部。

[0220] ＜二值化处理＞

[0221] 1.尖峰噪声除去(Despeckle)

[0222] 2.岛部的轮廓除去(Remove Outliers radius＝4threshold＝1which＝Bright)

[0223] 3.海部的轮廓除去(Remove Outliers radius＝4threshold＝1which＝Dark)

[0224] 4.尖峰噪声除去(Despeckle)

[0225] 5.在X轴(样品短边)方向上高斯模糊(阈值＝3像素)

[0226] 6.对比度强化(saturated＝0.2)

[0227] 7.岛部的轮廓除去(Remove Outliers radius＝4threshold＝1which＝Bright)

[0228] 8.海部的轮廓除去(Remove Outliers radius＝4threshold＝1which＝Dark)

[0229] 9.大津二值化

[0230] ＜粘接性膜的加热后的软链段成分的比率的测定＞

[0231] 将粘接性膜在温度200℃、面压0.25MPa、16秒钟的条件下加热作为样品。然后,通过以下的方法测定粘接性膜的加热后的软链段成分的比率(通过使用脉冲NMR的固体回波法的软链段成分的比率)。

[0232] 将样品导入直径10mm的玻璃制的样品管,将样品管设置在脉冲NMR装置(BRUKER制the minispec mq20),在440℃保持5分钟后,在40℃用固体回波法得到1H的自旋－自旋弛豫的自由感应衰减曲线。将固体回波法中的扫描次数设定为64次。将所得到的衰减曲线波形分离为源自硬链段成分、中间链段成分、软链段成分的3个成分的3条曲线。波形分离使用BRUKER公司制的解析软件“TD－NMRA(Version4.3Rev 0.8)”,硬链段成分通过以高斯型作为函数拟合得到,中间链段成分和软链段成分通过以指数型作为函数拟合得到。解析中使用弛豫曲线的0.6msec为止的测定点。拟合使用以下的式子。

[0233] $Y=A_1\times\exp(-(t/\tau_1)^{w1})+A_2\times\exp(-(t/\tau_2)^{w2})+A_3\times\exp(-(t/\tau_3)^{w3})$

[0234] 其中,w1～w3为韦伯系数,w1取2、w2和w3取1的值。A_1为硬链段成分的成分比,A_2为中间链段成分的成分比,A_3为软链段成分的成分比,τ_1表示硬链段成分的弛豫时间,τ_2表示中间链段成分的弛豫时间,τ_3表示软链段成分的弛豫时间。t为时间。

[0235] ＜粘接性膜的加热后的熔融热的测定＞

[0236] 将粘接性膜在温度200℃、面压0.25MPa、16秒钟的条件下加热。接着,按照JIS K 7122:2012的规定测定熔融热。测定使用差示扫描量热计(DSC,日立高新技术制的差示扫描量热计TA7000)进行。将测定样品在－50℃保持15分钟后,以10℃/分钟的升温速度从－50℃升温到210℃,测定第一次的熔融热ΔH(J/g)后,在210℃保持10分钟。接着,以10℃/分钟的降温速度从210℃降温到－50℃保持15分钟。进而,以10℃/分钟的升温速度从－50℃升温到210℃,测定第二次的熔融热ΔH(J/g)。其中,氮气的流量设为50ml/分钟。采用通过以上的步骤在第一次测定的熔融热ΔH(J/g)的值作为熔融热。熔融热设为在DSC曲线中由基线(连接从底线到底线的棱线的起点和终点所形成的线)和峰包围的面积。

[0237] ＜粘接性膜的水蒸气透过度的测定＞

[0238] 首先,通过如下步骤,准备蓄电器件用外装材料(以下,有时也简称为“外装材料”)。作为基材层,准备二轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(厚度12μm)和拉伸尼龙(ONy)膜(厚度15μm)。将PET膜和ONy膜使用2液型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯系化合物)粘接,实施老化处理,由此得到PET膜(厚度12μm)/粘接剂层(固化后的厚度为3μm)/ONy膜(厚度15μm)从外侧依次叠层而成的基材层(厚度30μm)。另外,作为阻隔层,准备铝箔(JIS H4160:1994A8021H－O(厚度40μm))。接着,将基材层的ONy膜侧的表面和阻隔层使用2液型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯系化合物)粘接,实施老化处理,由此得到基材层(厚度30μm)/粘接剂层(固化后的厚度为3μm)/阻隔层(厚度40μm)的叠层体依次叠层而成的蓄电器件用外装材料(总厚度73μm)。

[0239] 接着,如图9的示意图所示,将所得到的外装材料3裁断成纵向(MD)120mm、横向(TD)120mm的正方形(图9的(a))。另外,准备2片将粘接性膜1裁断成的纵向(MD)120mm、横向(TD)10mm的长方形、和2片裁断成的纵向(MD)100mm、横向(TD)10mm的长方形。在外装材料3的阻隔层侧上,沿着外装材料3的周边,相对配置纵向的长度相同的粘接性膜(图9的(b))。此时,使粘接性膜的第二层侧成为外装材料3的阻隔层侧。接着,将聚四氟乙烯膜(PTFE膜、厚度100μm)配置在该叠层体的粘接性膜上(用PTFE膜覆盖粘接性膜的表面),以硅片/PTFE/

该叠层体/PTFE/硅胶海绵片的状态载置在被加热到200℃的压制机上,并且在压力0.25MPa的条件下,静置16秒钟,使粘接性膜与外装材料3热熔接。将热熔接后的叠层体自然冷却到25℃,从叠层体剥掉PTFE膜。该加热处理是假设粘接性膜配置在蓄电器件用外装材料与金属端子之间并被热熔接后的物性的加热。接下来,使粘接性膜成为内侧,将外装材料3在纵向上对折(图9的(c))。纵向(MD)120mm的金属端子用粘接性膜沿着后述的要热封的长边在外装材料3之间重叠2片配置,纵向(MD)100mm的金属端子用粘接性膜沿着后述的要热封的短边在外装材料3之间对折配置。外装材料3的周边部成为外装材料/粘接性膜/粘接性膜/外装材料依次叠层而成的叠层体(图9的(c))。

[0240] 接着,使用热封棒(不锈钢板),在叠层体的长边和短边的位置,使叠层体的各层间热熔接,制成1条短边没有被热熔接的袋状(图9的(c))。热熔接的条件为:关于长边,使用宽度7mm的热封棒,以温度190℃、面压0.5MPa、1.5秒钟的条件热封1次(图9的(c)的s1)。另外,关于短边,使用宽度7mm的热封棒,以温度190℃、面压0.5MPa、1.5秒钟的条件热封1次(图9的(c)的s2)。在干燥室内干燥1天。接着,从没有被热熔接的短边的位置,注入碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯:碳酸二甲酯=1:1:1(容积比)的液体(水分率0%)约3.0g(图9的(d)),对于没有被热熔接的短边,也与上述的短边同样热封(图9的(e)的s3),制成密封袋(图9的(e))。将该密封袋在温度65℃、相对湿度90%的环境下静置30天后,在干燥室内,通过卡尔费休法测定从密封袋取出的液体的水分率,得到含有水分(ppm)。从所得到的含有水分、投入的电解液量(g)、透过距离(mm)、透过截面积(m^2)、保存天数(天)计算,求出水蒸气透过度(g·mm/(m^2·天))。

[0241] 水蒸气透过度(g·mm/(m^2·天))=[所得到的含有水分(ppm)×投入的电解液(g)×透过距离(mm)]/[透过截面积(m^2)×保存天数(天)]

[0242] ·所得到的含有水分(ppm):通过卡尔费休法得到。

[0243] ·投入的电解液(g):3.0g

[0244] ·透过距离(mm):密封部宽度7mm

[0245] ·透过截面积(m^2):残存厚度(μm)×密封部内侧周长(mm)

[0246] ·保存天数(天):30天

[0247] <粘接性膜与金属端子的粘接强度的测定>

[0248] 粘接性膜与金属端子的粘接强度通过以下步骤测定。将结果表示于表1。通过以下方法测定粘接性膜对金属端子的粘接强度。将结果表示于表1。作为金属端子,准备长50mm、宽22.5mm、厚度400μm的铝(JIS H4160:1994 A8079H-O)。另外,将实施例和比较例中得到的各金属端子用粘接性膜裁断成长度45mm、宽度10mm。接着,将金属端子用粘接性膜载置在金属端子上,得到金属端子/粘接性膜的叠层体。此时,以金属端子的纵向和横向分别与金属端子用粘接性膜的长度方向和宽度方向一致、且金属端子和金属端子用粘接性膜的中心一致的方式叠层。另外,金属端子用粘接性膜的第二层配置在金属端子侧。接着,在将聚四氟乙烯膜(PTFE膜、厚度100μm)载置在该叠层体的金属端子用粘接性膜上(由PTFE膜覆盖金属端子用粘接性膜的表面)状态下,载置于被加热到200℃的压制机上(金属端子在加热板侧),同时载置硅胶海绵片,以压力0.25MPa静置16秒钟,使粘接性膜与金属端子热熔接。将热熔接后的叠层体(预封极耳)自然冷却到25℃。接着,在25℃的环境下,用Tensilon万能材料试验机(A&D公司制的RTG-1210)将金属端子用粘接性膜从金属端子剥离。具体而言,在

所得到的预封极耳的中心部中,对金属端子沿着横向划入切口,将切口部弯曲数次,由此通过金属疲劳仅使金属端子断裂。接着,如图12的示意图所示,以金属端子的切断部(预封极耳20的中央部)为边界,对于金属端子的纵向(x方向、MD)的一侧,将从粘接性膜突出的金属端子切掉。图12的双点划线部是切断了金属端子的部分。接着,如图13所示,在预封极耳的切断了金属端子2一侧贴上胶带21。在预封极耳的另一侧安装用于固定预封极耳的夹具22。将胶带21和夹具22分别安装在Tensilon万能材料试验机的夹头23,通过将夹头间在180°方向拉伸,将金属端子用粘接性膜从金属端子剥离。将剥离时的最大强度作为对金属端子的密合强度(N/15mm)。剥离速度设为50mm/分钟,剥离角度设为180°,夹头间距离设为30mm,取3次测定的平均值。将结果表示于表1。其中,在温度200℃和面压0.25MPa的加热加压环境下静置16秒钟的处理是假设在上述的预粘接工序和主粘接工序中施加的热和压力的处理。

[0249] ＜粘接性膜与外装材料的粘接强度的测定＞

[0250] 通过以下的步骤测定粘接性膜的外装材料与金属端子的粘接强度。将结果表示于表1。

[0251] (外装材料的制作)

[0252] 首先,通过如下步骤,制作蓄电器件用外装材料(以下,有时也简称为“外装材料”)。通过干式层压法使由聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度12μm)/粘接剂层(厚度3μm)/尼龙膜(厚度15μm)构成的基材层(厚度30μm)叠层在铝合金箔(厚度40μm)上,在另一面通过共挤出叠层热熔接树脂层。具体而言,在尼龙膜上涂布2液型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯系化合物),在尼龙膜上形成粘接剂层(厚度3μm)。接着,在尼龙膜上叠层粘接剂层和聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,制作基材层。接着,在由铝合金箔构成的阻隔层的一个面涂布2液型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯系化合物),在铝合金箔上形成粘接剂层(厚度3μm)。接着,在铝合金箔上叠层粘接剂层和以尼龙膜侧为粘接面的基材层后,实施老化处理,由此制作基材层/粘接剂层/阻隔层的叠层体。接着,在叠层体的阻隔层上,将由马来酸酐改性聚丙烯树脂构成的粘接层(厚度40μm、配置在金属层侧)、和由无规聚丙烯树脂构成的热熔接性树脂层(厚度40μm、最内层)共挤出,由此在阻隔层上叠层粘接层/热熔接性树脂层,得到依次叠层有基材层、粘接剂层、阻隔层、粘接层、热熔接性树脂层的蓄电器件用外装材料。

[0253] 接着,作为金属端子2,准备MD25mm、TD22.5mm、厚度400μm的铝箔(JIS H4160:1994 A8079H－O)。另外,将实施例和比较例中得到的各粘接性膜1裁断成MD25mm、TD20mm。接着,如图10的示意图所示,在2片粘接性膜之间夹着金属端子,得到粘接性膜/金属端子/粘接性膜的叠层体。此时,以金属端子的MD和TD分别与粘接性膜的长度方向和宽度方向一致、金属端子与粘接性膜的中心一致的方式叠层(参照图10的(a))。另外,金属端子用粘接性膜的第二层配置在金属端子侧。接着,在由2片聚四氟乙烯膜(PTFE膜、厚度100μm)夹着该叠层体的状态下,以温度200℃、面压0.25MPa、16秒钟的条件加热,使粘接性膜与金属端子热熔接,制作带有粘接性膜的金属端子(参照图10的(b))。此时,如图10的示意图所示,通过使金属端子被粘接性膜夹着,形成金属端子的周围被粘接性膜覆盖且2片粘接性膜彼此被热熔接的部分。接下来,将外装材料裁断成TD60mm、MD200mm的尺寸,如图11的示意图所示,以外装材料的热熔接性树脂层成为内侧的方式使其彼此相对,在相对的热熔接性树脂层之间夹入所得到的叠层体(参照图11的(a))。此时,以外装材料的MD和TD分别与叠层体的宽度方向和长

度方向一致的方式叠层。在该状态下,使用热封试验机,以宽度7mm(图11的(b)的y轴方向为7mm)、200℃、面压3.0MPa、1.5秒钟的条件进行热封(参照图11的(b)的画着斜线的区域S),自然冷却到25℃,得到外装材料与粘接性膜之间被热熔接的叠层体(参照图11的(b))。接着,将所得到的叠层体的短边方向的中央部裁断成宽度15mm(裁断位置参照图11的(b)的双点划线)。接着,在25℃的环境中,用Tensilon万能材料试验机(A&D公司制的RTG—1210)使粘接性膜与外装材料的热熔接性树脂层剥离。将剥离时的最大强度设为对外装材料的剥离强度(N/15mm)。剥离速度设为20mm/分钟,剥离角度设为180°,夹头间距离设为30mm,设为3次测定的平均值。

[0254] [表1]

[0255]

	粘接性膜的叠层构成	聚丙烯层		粘接性膜				
		海岛结构的岛部比率(%)	厚度比率	加热后的软链段比率(%)	加热后的熔融热(J/g)	水蒸气透过系数(g·mm/(m2·天))	粘接性膜与金属端子的粘接强度(N/15mm)	粘接性膜与外装材料的粘接强度(N/15mm)
实施例1	r-PP60/h-CPP80/r-PPa60	0.04	0.40	16.0	70.2	4.01	52	97
实施例2	r-PP50/h-CPP50/r-PPa100	0.04	0.25	16.5	72.8	4.18	55	96
实施例3	r-PP60/h-CPP80/h-PPa20/r-PPa40	0.04	0.40	15.9	67.5	4.00	52	96
实施例4	r-PP60/h-CPP80/h-PPa30/r-PPa30	0.04	0.40	15.8	68.2	3.95	53	96
实施例5	r-PP20/h-CPP40/r-PPa20	0.06	0.50	15.5	75.9	3.40	34	80
实施例6	r-PP25/h-CPP30/r-PPa25	0.06	0.38	15.6	75.9	3.45	32	85
实施例7	r-PP30/h-CPP30/r-PPa20	0.06	0.38	15.7	75.9	3.50	32	88
实施例8	r-PP37.5/h-CPP80/r-PPa37.5	12.74	0.52	16.1	63.6	3.80	46	72
实施例9	h-CPP80	0.04	1.00	5.0	82.0	3.26	2	30
实施例10	h-PP60/h-CPP80/r-PPa60	12.20	0.40	12.5	75.0	3.79	50	43
实施例11	r-PP60/h-CPP80/h-PPa60	18.20	0.40	12.5	75.0	3.79	26	94
实施例12	h-PP60/r-CPP80/r-PPa60	12.20	0.40	16.5	60.0	4.08	49	44
实施例13	r-PP60/r-CPP80/h-PPa60	18.20	0.40	16.5	60.0	4.08	26	94
实施例14	r-PP20/h-CPP30/r-PPa50	13.58	0.30	21.1	61.6	4.20	28	69
比较例1	r-PP20/r-PP35/h-PP20/r-PP35/r-PPa40	23.97	0.13	22.4	64.7	4.40	48	86
比较例2	h-CPP80	23.50	1.00	18.8	63.0	4,35	10	35
比较例3	r-PP60/h-CPP70/r-PPa70	22.13	0.35	26.0	60.0	5.11	51	70
比较例4	r-PP40/h-CPP60/r-PPa50	21.28	0.40	25.5	60.1	5.05	43	71

[0256] 表1中,粘接性膜的叠层构成中的数值是指各层的厚度(μm)。

[0257] 如上所述,本发明提供下述所记载的方式的发明。

[0258] 项1.一种金属端子用粘接性膜,其存在于和蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料之间,其中,

[0259] 上述金属端子用粘接性膜至少包含聚丙烯层,

[0260] 对于上述聚丙烯层的与TD平行的方向且厚度方向的截面使用扫描型电子显微镜获得的剖面图像中观察到海岛结构,

[0261] 上述聚丙烯层的上述海岛结构的岛部比率为20%以下。

[0262] 项2.如项1所述的金属端子用粘接性膜,其中,上述金属端子用粘接性膜由上述聚丙烯层的单层构成。

[0263] 项3.如项1所述的金属端子用粘接性膜,其中,上述金属端子用粘接性膜由多层构成,

[0264] 上述聚丙烯层是不构成上述金属端子用粘接性膜的表面的层。

[0265] 项4.如项3所述的金属端子用粘接性膜,其中,上述聚丙烯层的厚度相对于上述金属端子用粘接性膜的厚度的比率为0.20以上。

[0266] 项5.如项1～4中任一项所述的金属端子用粘接性膜,其中,上述聚丙烯层包含改性聚丙烯。

[0267] 项6.如项1～5中任一项所述的金属端子用粘接性膜,其中,将上述金属端子用粘接性膜在温度200℃、面压0.25Pa、16秒钟的条件下加热上述金属端子用粘接性膜后,在温度40℃环境中,上述金属端子用粘接性膜通过利用脉冲NMR的固体回波法测得的软链段成分的比率为20％以下。

[0268] 项7.如项1～6中任一项所述的金属端子用粘接性膜,其中,将上述金属端子用粘接性膜在温度200℃、面压0.25Pa、16秒钟的条件下加热后测得的熔融热为50J/g以上。

[0269] 项8.如项1～7中任一项所述的金属端子用粘接性膜,其中,上述金属端子用粘接性膜的水蒸气透过度为5.10g·mm/(m^2·天)以下。

[0270] 项9.一种金属端子用粘接性膜的制造方法,该金属端子用粘接性膜存在于和蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料之间,

[0271] 上述金属端子用粘接性膜至少包含聚丙烯层,

[0272] 对于上述聚丙烯层的与TD平行的方向且厚度方向的截面使用扫描型电子显微镜获得的剖面图像中观察到海岛结构,

[0273] 上述聚丙烯层的上述海岛结构的岛部比率为20％以下。

[0274] 项10.一种带金属端子用粘接性膜的金属端子,其是在金属端子上安装项1～8中任一项所述的金属端子用粘接性膜而成的。

[0275] 项11.一种蓄电器件,其包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;封装该蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料;和分别与上述正极和上述负极电连接且突出到上述蓄电器件用外装材料的外侧的上述金属端子,

[0276] 在上述金属端子与上述蓄电器件用外装材料之间,存在项1～8中任一项所述的金属端子用粘接性膜。

[0277] 项12.一种蓄电器件的制造方法,该蓄电器件包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;封装该蓄电器件元件的上述蓄电器件用外装材料;和分别与上述正极和上述负极电连接且突出到上述蓄电器件用外装材料的外侧的上述金属端子,

[0278] 该蓄电器件的制造方法包括:

[0279] 使项1～8中任一项所述的金属端子用粘接性膜存在于上述金属端子与上述蓄电器件用外装材料之间,用上述蓄电器件用外装材料封装上述蓄电器件元件的工序。

[0280] 项13.一种用于蓄电器件的蓄电器件用外装材料,上述蓄电器件包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;封装该蓄电器件元件的蓄电器件用外装材料;和分别与上述正极和上述负极电连接且突出到上述蓄电器件用外装材料的外侧的上述金属端子,在上述金属端子与上述蓄电器件用外装材料之间,存在金属端子用粘接性膜,

[0281] 上述金属端子用粘接性膜为项1～8中任一项所述的金属端子用粘接性膜,

[0282] 上述蓄电器件用外装材料由至少具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成。

[0283] 项14.一种套件,其包括:用于蓄电器件的蓄电器件用外装材料、和项1～8中任一项所述的金属端子用粘接性膜,

[0284] 上述蓄电器件包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;封装该蓄电器

件元件的蓄电器件用外装材料;和分别与上述正极和上述负极电连接且突出到上述蓄电器件用外装材料的外侧的上述金属端子,

[0285] 在使用时,以上述金属端子用粘接性膜存在于上述金属端子与上述蓄电器件用外装材料之间的方式使用。

[0286] 符号说明

[0287] 1 金属端子用粘接性膜

[0288] 2 金属端子

[0289] 3 蓄电器件用外装材料

[0290] 3a 蓄电器件用外装材料的周缘部

[0291] 4 蓄电器件元件

[0292] 10 蓄电器件

[0293] 11 聚丙烯层

[0294] 12a 第一层

[0295] 12b 第二层

[0296] 12c 第三层

[0297] 31 基材层

[0298] 32 粘接剂层

[0299] 33 阻隔层

[0300] 34 粘接层

[0301] 35 热熔接性树脂层。

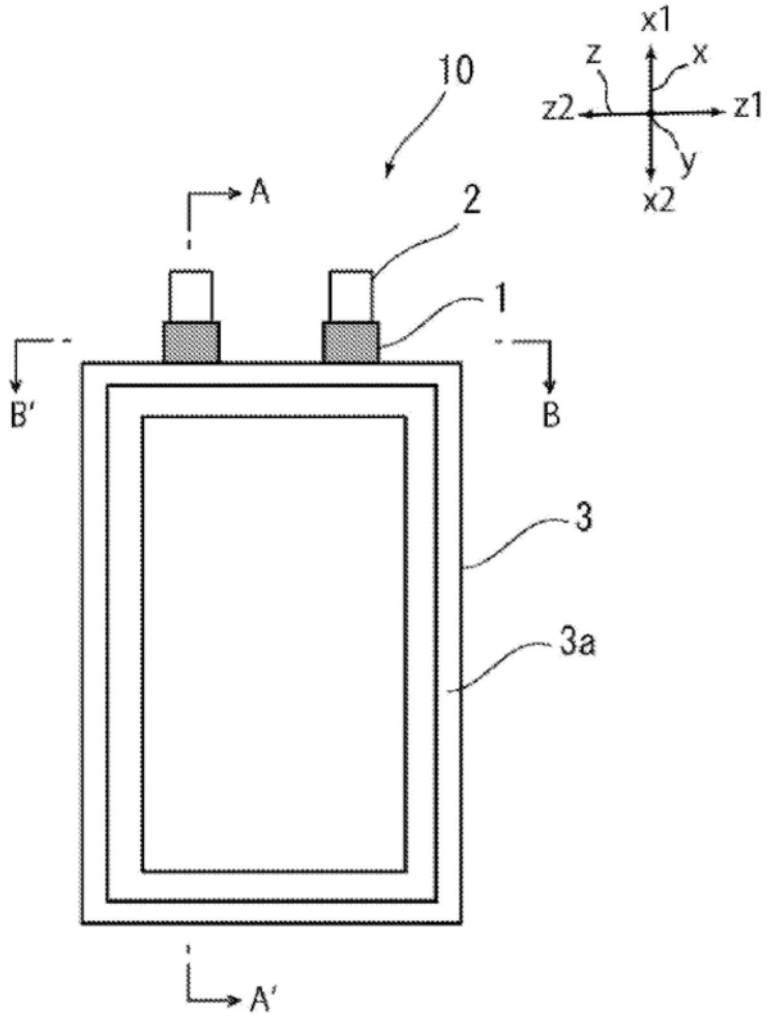


图1

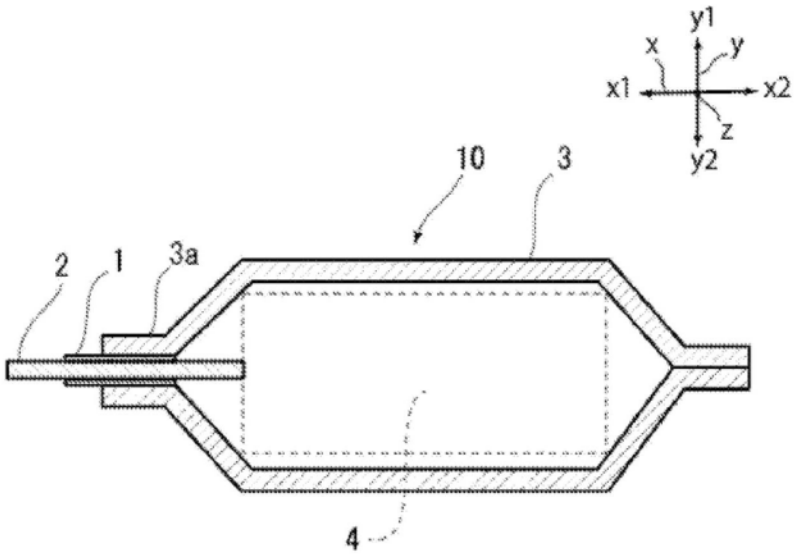


图2

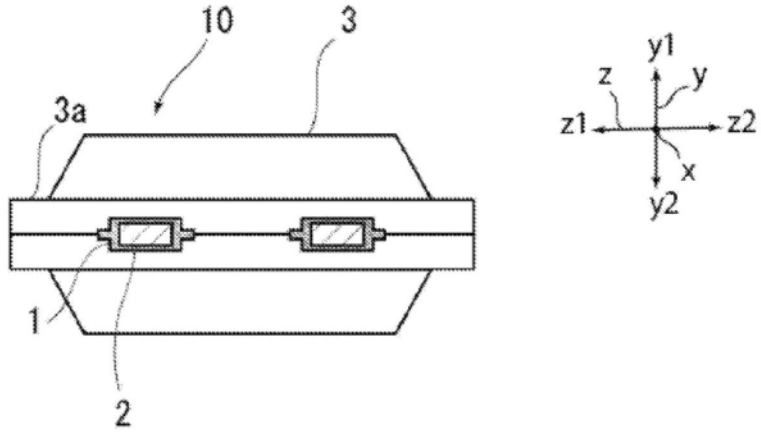


图3

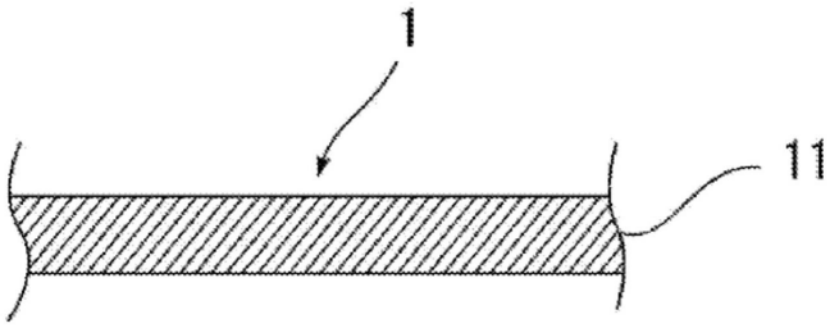


图4

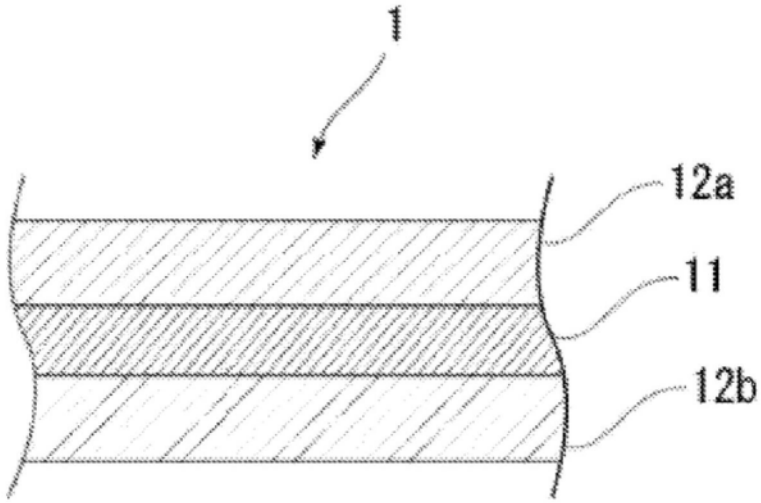


图5

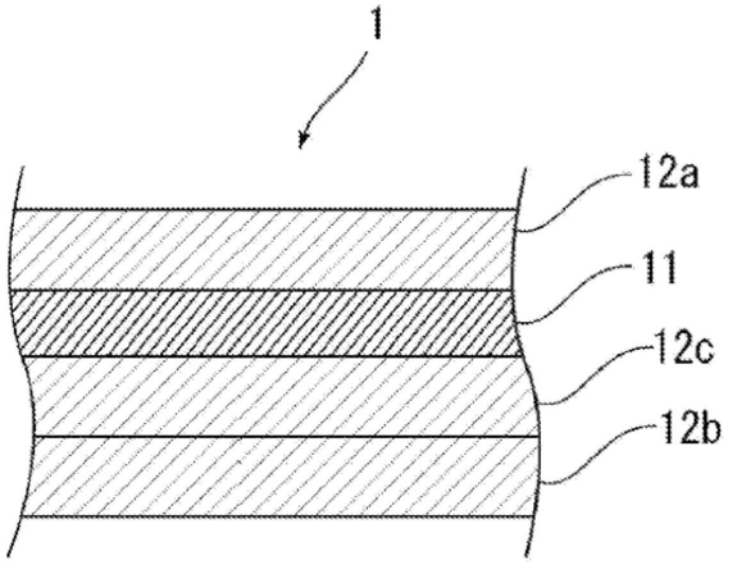


图6

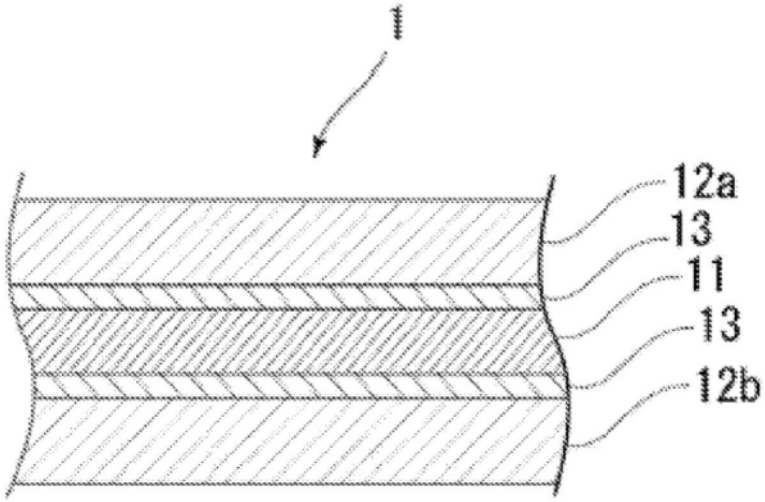


图7

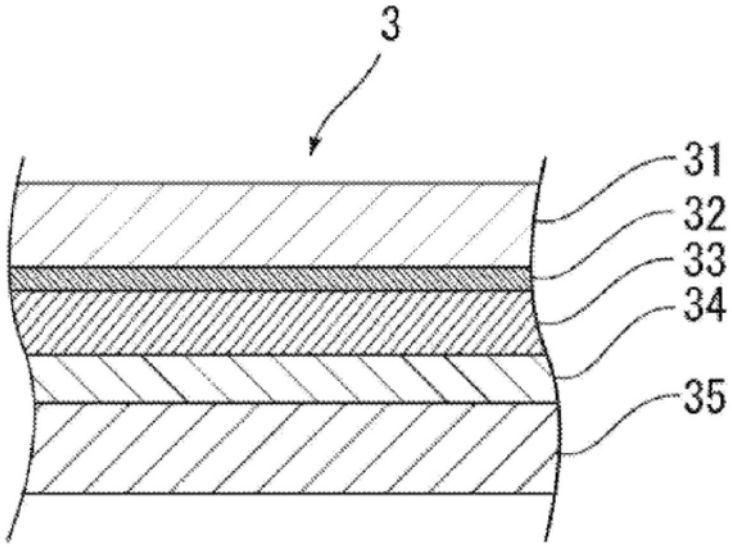

3
31
32
33
34
35

图8

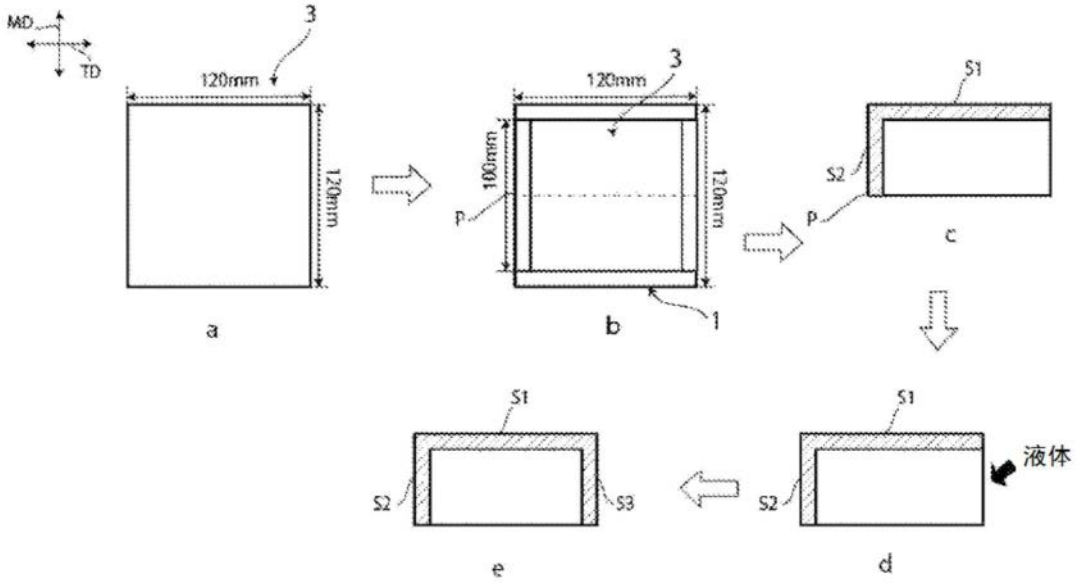

MD
TD
3
120mm
120mm
a
120mm
3
100mm
P
120mm
b
1
S1
S2
P
c
S1
液体
S2
d
S1
S2
S3
e

图9

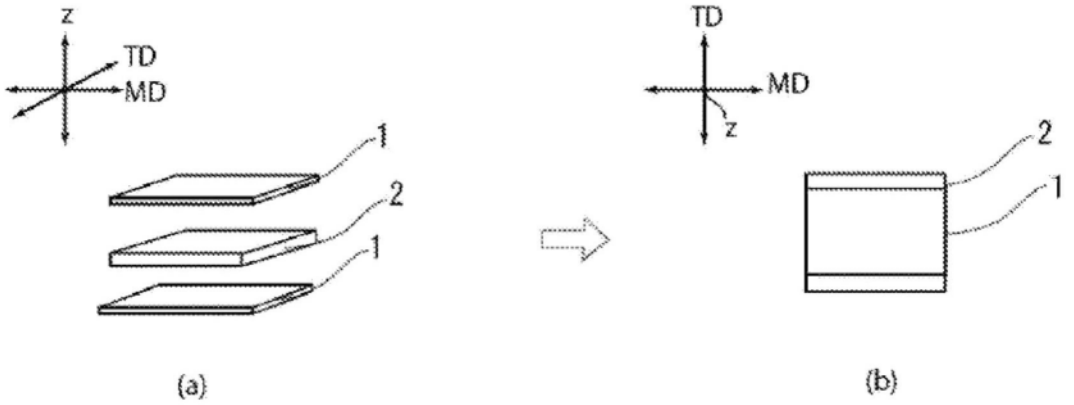


图10

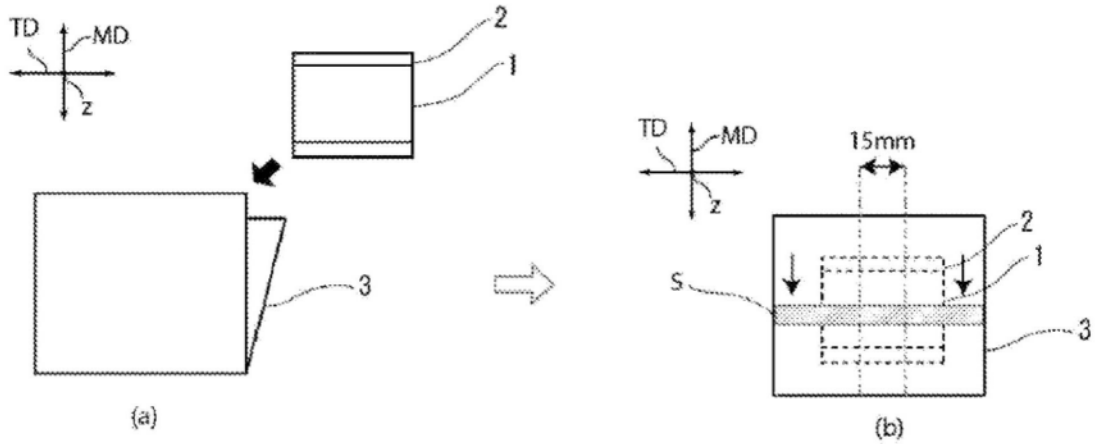


图11

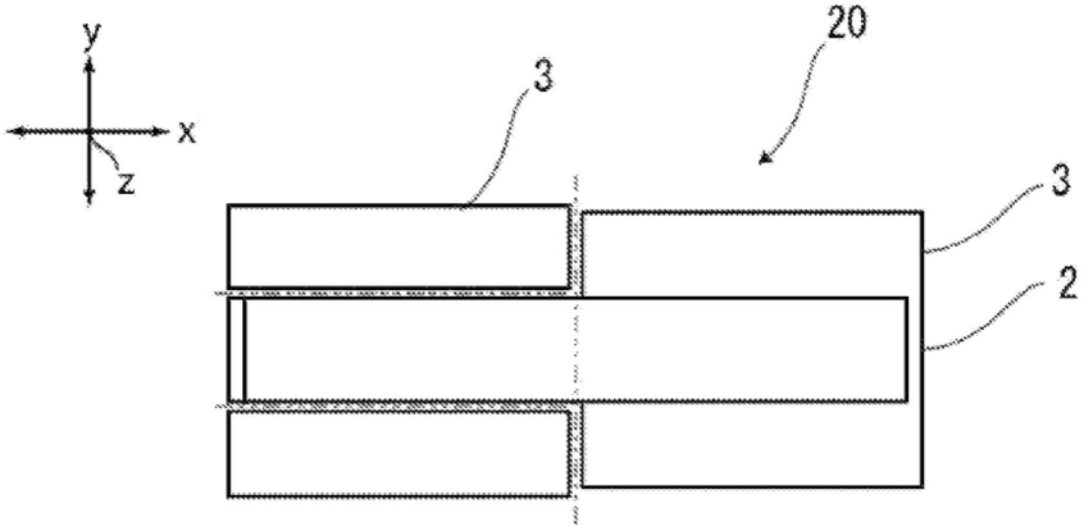


图12

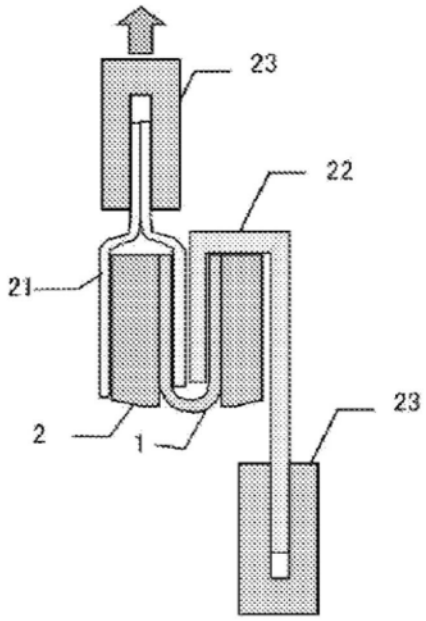


图13