(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年10月17日(17.10.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/198802 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/02 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/015869

(22) 国際出願日： 2019年4月11日(11.04.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-075968 2018年4月11日(11.04.2018) JP

(71) 出願人: 大日本印刷株式会社 (**DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 津森 かおる (**TSUMORI, Kaoru**); 〒1628001 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 Tokyo (JP). 横田 一彦(**YOKOTA, Kazuhiko**); 〒1628001 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 Tokyo (JP). 山下 孝典(**YAMASHITA, Takanori**); 〒1628001 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田中 順也，外 (**TANAKA, Junya** et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島６－２－４０ 中之島インテス２１階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: BATTERY PACKAGING MATERIAL, PRODUCTION METHOD FOR SAME, POLYESTER FILM, AND BATTERY

(54) 発明の名称： 電池用包装材料、その製造方法、ポリエステルフィルム、及び電池

(57) Abstract: Provided is a technology that suppresses molding-induced curling of a battery packaging material that has a substrate layer that includes a polyester film. A battery packaging material that is configured from a laminate that comprises, in order, at least a substrate layer, a barrier layer, and a heat-fusible resin layer. The substrate layer includes at least a polyester film layer. When the melting peak temperature of the polyester film layer is measured twice by differential scanning calorimetry, the difference between the melting peak temperature P (°C) that is measured when the temperature is raised the first time and the melting peak temperature Q (° C) that is measured when the temperature is raised the second time is greater than 5°C.

(57) 要約：基材層がポリエステルフィルムを有している電池用包装材料の、成形によるカールを抑制する技術を提供する。 少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、 前記基材層は、少なくとも、ポリエステルフィルム層を有しており、 示差走査熱量測定により、前記ポリエステルフィルム層の融解ピーク温度を２回測定した場合に、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と２回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差が、５℃より大きい、電池用包装材料。

WO 2019/198802 A1

明　細　書

発明の名称 ：

電池用包装材料、その製造方法、ポリエステルフィルム、及び電池

技術分野

[0001]　本発明は、電池用包装材料、その製造方法、ポリエステルフィルム、及び電池に関する。

背景技術

[0002]　従来、様々なタイプの電池が開発されているが、あらゆる電池において、電極や電解質等の電池素子を封止するために包装材料が不可欠な部材になっている。従来、電池用包装材料として金属製の包装材料が多用されていた。

[0003]　一方、近年、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、パソコン、カメラ、携帯電話等の高性能化に伴い、電池には、多様な形状が要求されると共に、薄型化や軽量化が求められている。しかしながら、従来多用されていた金属製の電池用包装材料では、形状の多様化に追従することが困難であり、しかも軽量化にも限界があるという欠点がある。

[0004]　そこで、近年、多様な形状に加工が容易で、薄型化や軽量化を実現し得る電池用包装材料として、基材／アルミニウム箔層／熱融着性樹脂層が順次積層されたフィルム状の包装材料が提案されている（例えば、特許文献１を参照）。

[0005]　このようなフィルム状の包装材料においては、一般的に、冷間成形により凹部が形成され、当該凹部によって形成された空間に電極や電解液などの電池素子を配し、熱融着性樹脂層同士を熱融着させることにより、包装材料の内部に電池素子が収容された電池が得られる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００８－２８７９７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] フィルム状の包装材料の基材層には、成形性に優れるポリアミドフィルムが使用されることがある。しかしながら、ポリアミドフィルムは、耐電解液性や耐熱性が不十分となる場合がある。

[0008] 一方、ポリエステルフィルムは、耐電解液性や耐熱性に優れるため、フィルム状の包装材料の基材層への適用が期待される。

[0009] ところが、本発明者らが検討したところ、ポリエステルフィルムを基材層に用いて、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層を順に積層した電池用包装材料とし、これを成形して電池素子を収容する凹部を形成した場合に、当該凹部の周縁部が、成形によってカール（湾曲）して、電池素子の収容や熱融着性樹脂層の熱融着を阻害し、電池の生産効率を低下させる場合があることが見出された。

[0010] 例えば、車両用電池などの大型電池に使用される電池用包装材料は、サイズが大きくさらに凹部の周縁部の面積も大きくなるため、電池の生産性に与えるカールの影響が大きいという問題がある。

[0011] このような状況下、本発明は、基材層がポリエステルフィルムを有している電池用包装材料の、成形によるカールを抑制する技術を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、前記課題を解決すべく、ポリエステルフィルムの積層体を基材層として用いた電池用包装材料において、ポリエステルフィルムに着目して成形カールを低減することについて鋭意検討を行った。その結果、従来の電池用包装材料と比較して、成形カールが格段に抑制された電池用包装材料を提供できることを見出した。具体的には、基材層に用いるポリエステルフィルム層として、示差走査熱量測定により、ポリエステルフィルム層の融解ピーク温度を２回測定した場合に、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と、２回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差が所定温度を超えると、基材層がポリエステルフィルム層を有

するにも拘わらず、成形によるカールが効果的に抑制された電池用包装材料となることを見出した。

[0013] 本発明は、これらの知見に基づいて、更に検討を重ねることにより完成したものである。即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項１． 少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、

前記基材層は、少なくとも、ポリエステルフィルム層を有しており、

示差走査熱量測定により、前記ポリエステルフィルム層の融解ピーク温度を２回測定した場合に、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と２回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差が、５℃より大きい、電池用包装材料。

項２． 前記バリア層と前記熱融着性樹脂層との間に、接着層を備えており、

前記接着層の厚みが、１０μｍ以上である、項１に記載の電池用包装材料。

項３． ＪＩＳ Ｂ ０６０１－２００１に規定された方法に準拠し、前記ポリエステルフィルム層の前記バリア層とは反対側の表面について測定した算術平均粗さＲａが、１０ｎｍ以上である、項１または２に記載の電池用包装材料。

項４． 少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子が、項１～３のいずれかに記載の電池用包装材料により形成された包装体中に収容されている、電池。

項５． 少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層がこの順となるように積層して積層体を得る工程を備えており、

前記基材層として、少なくとも、ポリエステルフィルム層を有しており、かつ、示差走査熱量測定により、前記ポリエステルフィルム層の融解ピーク温度を２回測定した場合に、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と、２回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）と

の差が、５℃より大きいものを用いる、電池用包装材料の製造方法。

項６．　電池用包装材料の基材層に使用するポリエステルフィルムであって、

示差走査熱量測定により、前記ポリエステルフィルムの融解ピーク温度を２回測定した場合に、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と２回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差が、５℃より大きい、ポリエステルフィルム。

発明の効果

[0014]　本発明によれば、基材層がポリエステルフィルムを有している電池用包装材料の、成形によるカールを抑制する技術を提供することができる。また、本発明によれば、電池用包装材料の製造方法、ポリエステルフィルム、及び電池を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す模式図である。

[図2]本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す模式図である。

[図3]本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す模式図である。

[図4]本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す模式図である。

[図5]本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す模式図である。

[図6]本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す模式図である。

[図7]本発明の電池用包装材料の一例の模式図である。

[図8]電池用包装材料の成形によるカールの評価方法を説明するための模式図である。

[図9]電池用包装材料の成形によるカールの評価方法を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0016]　本発明の電池用包装材料は、少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、基材層は、少なくとも、ポリエステルフィルム層を有しており、示差走査熱量測定により、前記

ポリエステルフィルム層の融解ピーク温度を２回測定した場合に、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と２回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差が、５℃より大きいことを特徴とする。

[0017] 以下、本発明の電池用包装材料について詳述する。なお、本明細書において、「～」で示される数値範囲は「以上」、「以下」を意味する。例えば、２～１５ｍｍとの表記は、２ｍｍ以上１５ｍｍ以下を意味する。

[0018] １．電池用包装材料の積層構造

本発明の電池用包装材料１０は、例えば図１に示すように、基材層１、バリア層３、及び熱融着性樹脂層４をこの順に備える積層体から構成される。本発明の電池用包装材料において、基材層１が最外層側になり、熱融着性樹脂層４は最内層になる。即ち、電池の組み立て時に、電池素子の周縁に位置する熱融着性樹脂層４同士が熱融着して電池素子を密封することにより、電池素子が封止される。

[0019] 基材層１は、少なくとも、ポリエステルフィルム層１１を有していればよく、図１に示されるようにポリエステルフィルム層１１のみによって構成されていてもよいし、図２，３に示されるように、ポリエステルフィルム層１１及びポリアミドフィルム層１２を有していてもよい。本発明の電池用包装材料の成形によるカールをより一層効果的に抑制する観点から、基材層１は、ポリエステルフィルム層１１のみによって構成されていることが好ましい。

[0020] なお、基材層１が、後述の通り、ポリエステルフィルム層１１及びポリアミドフィルム層１２を有する場合、ポリエステルフィルム層１１及びポリアミドフィルム層１２のいずれが最外層側に位置していてもよいが、電池用包装材料の外表面における耐電解液性を高める観点などからは、バリア層３側から順に、ポリアミドフィルム層１２及びポリエステルフィルム層１１が積層されていることが好ましい。

[0021] 例えば図２に示されるように、ポリエステルフィルム層１１とポリアミド

フィルム層１２とは、互いに接面するように積層されていてもよいし、例えば図３に示されるように、ポリエステルフィルム層１１とポリアミドフィルム層１２とが接着剤により接着されており、これらの層間に接着剤層１３を備えていてもよい。

[0022] 本発明の電池用包装材料は、例えば図４～６に示すように、基材層１とバリア層３との間に、これらの接着性を高める目的で、必要に応じて接着剤層２を有していてもよい。また、図５，６に示すように、バリア層３と熱融着性樹脂層４との間に、これらの接着性を高める目的で、必要に応じて接着層５を設けてもよい。また、図６に示すように、基材層１の外側（熱融着性樹脂層４とは反対側）には、必要に応じて表面被覆層６などが設けられていてもよい。

[0023] 本発明の電池用包装材料を構成する積層体の厚みとしては、特に制限されないが、積層体の厚みを可能な限り薄くしつつ、成形によるカールを効果的に抑制する観点からは、好ましくは約１６０μｍ以下、より好ましくは３５～１５５μｍ程度、さらに好ましくは４５～１５５μｍ程度、１００～１５５μｍ程度、１２０～１５５μｍ程度が挙げられる。本発明の電池用包装材料を構成する積層体の厚みが、例えば１６０μｍ以下と薄い場合にも、本発明によれば、電池用包装材料の成形によるカールが効果的に抑制される。

[0024] <u>２．電池用包装材料を形成する各層</u>

［基材層１］

本発明の電池用包装材料において、基材層１は、最外層側に位置する層である。基材層１は、少なくとも、ポリエステルフィルム層１１を有している。前記の通り、基材層１は、ポリエステルフィルム層１１のみによって構成されていてもよいし、ポリエステルフィルム層１１及びポリアミドフィルム層１２を有していてもよい。

[0025] 本発明の電池用包装材料においては、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により、ポリエステルフィルム層１１の融解ピーク温度を２回測定した場合に、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と、２回目の昇温に

おいて測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差（すなわち、融解ピーク温度Ｐ（℃）－融解ピーク温度Ｑ（℃））が、５℃より大きいことを特徴とする。基材層１において、ポリエステルフィルム層１１、ポリアミドフィルム層１２としては、それぞれ、樹脂フィルムを用いてもよいし、樹脂を塗布して形成してもよい。

[0026] 本発明の電池用包装材料においては、基材層１が、少なくとも、ポリエステルフィルム層１１を有しており、かつ、当該ポリエステルフィルム層１１が上記特定の融解ピーク温度差を備えていることから、ポリエステルフィルムが積層されているにも拘わらず、電池用包装材料の成形によるカールが好適に抑制されている。限定的な解釈を望むものではないが、この機序としては、例えば、次のように考えることができる。すなわち、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と、２回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差が５℃より大きいとは、すなわち、ポリエステルフィルム層１１の結晶化が大きい（結晶量が多く、結晶が配向している）ことを意味する。ポリエステルフィルム層１１の結晶化が大きいと、分子鎖の運動が制限（拘束）され、ポリエステルフィルムの剛性が増大する。その結果、電池用包装材料の成形部分の周辺の変形が抑制され、本発明の電池用包装材料においては、基材層１がポリエステルフィルムを有しているにも拘わらず、成形によるカールが好適に抑制されていると考えられる。

[0027] なお、１回目に測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）が、配向した結晶の融解ピーク温度に対応し、２回目に測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）が、配向していない結晶の融解ピーク温度に対応する。そのため、通常、１回目に測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）は２回目に測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）よりも高い温度となり、１回目に測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と２回目に測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差（Ｐ－Ｑ）は、通常、負の値になることはない。

[0028] 当該融解ピーク温度差（Ｐ－Ｑ）は、ＪＩＳ　Ｋ７１２１：２０１２（プラスチックの転移温度測定方法（ＪＩＳ　Ｋ７１２１：１９８７の追補１）

）の手順にて測定する。具体的には、示差走査熱量測定（ＤＳＣ、ティー・エイ・インスツルメント製の示差走査熱量計Ｑ２００）により、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム層を、０℃で１０分間保持した後、１０℃／分の昇温速度で０℃から２９０℃まで昇温させて、１回目の融解ピーク温度Ｐ（℃）を測定した後、２９０℃にて１０分間保持する。次に、１０℃／分の降温速度で２９０℃から０℃まで降温させて１０分間保持する。さらに、１０℃／分の昇温速度で０℃から２９０℃まで昇温させて２回目の融解ピーク温度Ｑ（℃）を測定する。なお、窒素ガスの流量は５０ｍｌ／分とする。以上の手順によって、１回目に測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と、２回目に測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差（融解ピーク温度Ｐ－融解ピーク温度Ｑ）を算出する。ポリエステルフィルム層の融解ピーク温度Ｐ（℃）と融解ピーク温度Ｑ（℃）の測定は、電池用包装材料からポリエステルフィルム層を取得して行うことができる。なお、融解ピーク温度の測定は、電池用包装材料を構成する積層体の状態で測定を行ってもよいし、ポリエステルフィルム層が積層されている層（例えば、バリア層３や、必要に応じて積層される前記のポリアミドフィルム層１２）から剥離したポリエステルフィルム層について測定を行ってよい。これらの方法によって測定される値が異なる場合、本発明においては、いずれかの方法で前記融解ピーク温度差（Ｐ－Ｑ）の絶対値が５℃より大きければよい。

[0029] 上記のような融解ピーク温度Ｐ，Ｑを備えるポリエステルフィルムは、例えば、ポリエステルフィルムを製造する際の延伸方法、延伸倍率、延伸速度、冷却温度、熱固定温度などを適宜調整することにより製造することができる。また、このようなポリエステルフィルムとしては、市販品を用いることができる。

[0030] 電池用包装材料の成形によるカールをより一層好適に抑制する観点から、当該融解ピーク温度差（Ｐ－Ｑ）の下限については、好ましくは約６℃以上が挙げられ、上限については、好ましくは約２０℃以下、より好ましくは約１５℃以下、さらに好ましくは約１４℃以下が挙げられ、好ましい範囲とし

ては、５℃より大きく約２０℃以下、５℃より大きく約１５℃以下、５℃より大きく約１４℃以下程度、６～２０℃程度、６～１５℃程度、６～１４℃程度が挙げられる。

[0031] ポリエステルフィルム層１１における１回目に測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）としては、上限は、好ましくは約２６３℃以下、より好ましくは約２６０℃以下が挙げられ、下限は、好ましくは約２５０℃以上、より好ましくは約２５３℃以上が挙げられる。当該融解ピーク温度Ｐ（℃）の好ましい範囲としては、２５０～２６３℃程度、２５０～２６０℃程度、２５３～２６３℃程度、２５３～２６０℃程度が挙げられる。一方、ポリエステルフィルム層１１における２回目に測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）としては、上限は、好ましくは約２５５℃以下、より好ましくは約２５４℃以下、さらに好ましくは２５２℃以下が挙げられ、下限は、好ましくは約２３７℃以上、より好ましくは約２３８℃以上が挙げられる。当該融解ピーク温度Ｑ（℃）の好ましい範囲としては、２３７～２５５℃程度、２３７～２５４℃程度、２３７～２５２℃程度、２３８～２５５℃程度、２３８～２５４℃程度、２３８～２５２℃程度が挙げられる。

[0032] また、本発明の電池用包装材料において、最表面１１ａを構成しているポリエステルフィルム層のバリア層３とは反対側の算術平均粗さＲａとしては、上限については、好ましくは約１０００ｎｍ以下、より好ましくは約５００ｎｍ以下が挙げられ、下限については、好ましくは約１０ｎｍ以上、より好ましくは約２０ｎｍ以上が挙げられ、好ましい範囲については、１０～１０００ｎｍ程度、２０～５００ｎｍ程度が挙げられる。ポリエステルフィルム層の当該算術平均粗さＲａがこのような値を有していることにより、例えば、電池用包装材料の印字適性を向上させることができ、ポリエステルフィルム層の表面に印刷を施す電池用包装材料として好適に使用することができる。

[0033] 最表面１１ａを構成しているポリエステルフィルム層のバリア層３とは反対側の算術平均粗さＲａは、当該ポリエステルフィルム層の表面について、

ＪＩＳ　Ｂ　０６０１－２００１に規定された方法に準拠して求められた値である。具体的な測定方法については、実施例に記載の方法を採用することができる。なお、ポリエステルフィルム層の当該算術平均粗さＲａの測定は、ポリエステルフィルム層の表面が露出した状態であれば、電池用包装材料に積層された状態で行うことができる。

[0034]　ポリエステルフィルム層の表面の当該算術平均粗さＲａは、ポリエステルフィルムを製造する際の冷却ロールの表面の凹凸の高さ、密度などによって調整することができる。また、ポリエステルフィルム層には、後述の添加剤（難燃剤、アンチブロッキング剤、酸化防止剤、光安定剤、粘着付与剤、帯電防止剤等）が粒子として含まれていてもよく、粒子によって前記算術平均粗さＲａを調整してもよい。粒子の平均粒子径としては例えば０．１～５μｍ程度、粒子の含有量としては例えば０．０１～０．１質量％程度が挙げられる。

[0035]　ポリエステルフィルム層１１を構成しているポリエステルとしては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリカーボネート、エチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体とした共重合ポリエステル、ブチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体とした共重合ポリエステル等が挙げられる。また、エチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体とした共重合ポリエステルとしては、具体的には、エチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体としてエチレンイソフタレートと重合する共重合体ポリエステル（以下、ポリエチレン（テレフタレート／イソフタレート）にならって略す）、ポリエチレン（テレフタレート／イソフタレート）、ポリエチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリエチレン（テレフタレート／ナトリウムスルホイソフタレート）、ポリエチレン（テレフタレート／ナトリウムイソフタレート）、ポリエチレン（テレフタレート／フェニル－ジカルボキシレート）、ポリエチレン（テレフタレート／デカンジカルボキシレート）等が挙げられる。また、ブチレンテレフタレー

トを繰り返し単位の主体とした共重合ポリエステルとしては、具体的には、ブチレンテレフタレートを繰り返し単位の主体としてブチレンイソフタレートと重合する共重合体ポリエステル（以下、ポリブチレン（テレフタレート／イソフタレート）にならって略す）、ポリブチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリブチレン（テレフタレート／セバケート）、ポリブチレン（テレフタレート／デカンジカルボキシレート）、ポリブチレンナフタレート等が挙げられる。これらのポリエステルは、１種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。ポリエステルは、耐熱性、耐電解液性に優れ、電解液の付着に対して白化等が発生し難いという利点があり、基材層１の形成素材として好適に使用される。

[0036] ポリエステルフィルム層１１は、２軸延伸ポリエステルフィルム、特に２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムにより構成されていることが好ましい。

[0037] ポリエステルフィルム層１１の厚みとしては、特に制限されないが、電池用包装材料の成形によるカールをより一層好適に抑制する観点から、上限については、好ましくは約３５μｍ以下、より好ましくは約３０μｍ以下、さらに好ましくは約２７μｍ以下が挙げられ、下限については、好ましくは約５μｍ以上、より好ましくは約８μｍ以上、さらに好ましくは約１０μｍ以上程度が挙げられ、好ましい範囲としては、５～３５μｍ程度、５～３０μｍ程度、５～２７μｍ程度、８～３５μｍ程度、８～３０μｍ程度、８～２７μｍ程度、１０～３５μｍ程度、１０～３０μｍ程度、１０～２７μｍ程度が挙げられる。

[0038] また、ポリアミドフィルム層１２を構成しているポリアミドとしては、具体的には、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン６１０、ナイロン１２、ナイロン４６、ナイロン６とナイロン６６との共重合体等の脂肪族ポリアミド；テレフタル酸及び／又はイソフタル酸に由来する構成単位を含むナイロン６Ｉ、ナイロン６Ｔ、ナイロン６ＩＴ、ナイロン６Ｉ６Ｔ（Ｉはイソフタル酸、Ｔはテレフタル酸を表す）等のヘキサメチレンジアミン－イソフタル酸

－テレフタル酸共重合ポリアミド、ポリアミドＭＸＤ６（ポリメタキシリレンアジパミド）等の芳香族を含むポリアミド；ポリアミドＰＡＣＭ６（ポリビス（４－アミノシクロヘキシル）メタンアジパミド）等の脂環式ポリアミド；さらにラクタム成分や、４，４’－ジフェニルメタン－ジイソシアネート等のイソシアネート成分を共重合させたポリアミド、共重合ポリアミドとポリエステルやポリアルキレンエーテルグリコールとの共重合体であるポリエステルアミド共重合体やポリエーテルエステルアミド共重合体；これらの共重合体等のポリアミドが挙げられる。これらのポリアミドは、１種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。延伸ポリアミドフィルムは延伸性に優れており、成形時の基材層１の樹脂割れによる白化の発生を防ぐことができ、基材層１の形成素材として好適に使用される。

[0039] ポリアミドフィルム層１２は、２軸延伸ポリアミドフィルム、特に２軸延伸ナイロンフィルムにより構成されていることが好ましい。

[0040] ポリアミドフィルム層１２の厚みとしては、特に制限されないが、電池用包装材料を薄型化しつつ、優れた成形性を発揮する観点からは、好ましくは約３０μｍ以下、より好ましくは１～２５μｍ程度、より好ましくは１０～２５μｍ程度が挙げられる。

[0041] 成形性をより向上させる観点からは、基材層１において、ポリエステルフィルム層１１の厚みと、ポリアミドフィルム層１２の厚みの比（ポリエステルフィルム層１１の厚み：ポリアミドフィルム層１２の厚み）としては、１：１から１：５の範囲にあることが好ましく、１：１．２から１：４の範囲にあることがより好ましい。当該厚みの比がこのような範囲にあることにより、電池用包装材料の成形時の応力のバランスをとりやすく、電池用包装材料を好適に薄型化できる。

[0042] 基材層１において、ポリエステルフィルム層１１とポリアミドフィルム層１２の積層順としては、特に制限されないが、電池用包装材料の耐電解液性を向上させる観点からは、後述のバリア層３側から順に、ポリアミドフィルム層１２及びポリエステルフィルム層１１がこの順に積層されていることが

好ましい。

[0043] 前述の通り、例えば図２に示されるように、ポリエステルフィルム層１１とポリアミドフィルム層１２とは、互いに接面するように積層されていてもよいし、例えば図３に示されるように、接着剤により接着され、これらの層の間に接着剤層１３を備えていてもよい。接着剤を介さず接着させる場合には、例えば、共押出し法、サンドラミネート法、サーマルラミネート法等の熱溶融状態で接着させる方法が挙げられる。また、接着剤を介して接着させる場合、使用する接着剤は、２液硬化型接着剤であってもよく、また１液硬化型接着剤であってもよい。更に、接着剤についても、特に制限されず、化学反応型、溶剤揮発型、熱溶融型、熱圧型、紫外線硬化型や電子線硬化型等のいずれであってもよい。

[0044] ポリエステルフィルム層１１とポリアミドフィルム層１２とを接着する接着剤としては、好ましくは、不飽和カルボン酸誘導体成分でグラフト変性した変性熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が挙げられる。当該変性熱可塑性樹脂としては、好ましくは、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマーなどを不飽和カルボン酸誘導体成分で変性した樹脂が挙げられる。当該樹脂は、１種類単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。また、不飽和カルボン酸誘導体成分としては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の酸無水物、不飽和カルボン酸のエステルなどが挙げられる。不飽和カルボン酸誘導体成分としては、１種類単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0045] 変性熱可塑性樹脂における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；エチレン－αオレフィン共重合体；ホモ、ブロックまたはランダムポリプロピレン；プロピレン－αオレフィン共重合体；前記の材料にアクリル酸、メタクリル酸などの極性分子を共重合した共重合体；架橋ポリオレフィンなどのポリマーなどが挙げられる。ポリオレフィン系樹脂は、１種類単独であってもよいし、２種類以

上の組み合わせであってもよい。

[0046] 変性熱可塑性樹脂におけるスチレン系エラストマーとしては、スチレン（ハードセグメント）と、ブタジエンまたはイソプレンまたはこれらの水添物（ソフトセグメント）の共重合体などが挙げられる。ポリオレフィン系樹脂は、１種類単独であってもよいし、２種類以上の組み合わせであってもよい。

[0047] 変性熱可塑性樹脂におけるポリエステル系エラストマーとしては、結晶性ポリエステル（ハードセグメント）と、ポリアルキレンエーテルグリコール（ソフトセグメント）の共重合体などが挙げられる。ポリオレフィン系樹脂は、１種類単独であってもよいし、２種類以上の組み合わせであってもよい。

[0048] 変性熱可塑性樹脂における不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ［２，２，１］ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸などが挙げられる。また、不飽和カルボン酸の酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ［２，２，１］ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸無水物などが挙げられる。また、不飽和カルボン酸のエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル、ビシクロ［２，２，１］ヘプト－２－エン－５，６－ジカルボン酸ジメチルなどの不飽和カルボン酸のエステルなどが挙げられる。

[0049] 前記変性熱可塑性樹脂としては、ベースとなる熱可塑性樹脂１００質量部に対して、前記不飽和カルボン酸誘導体成分０．２～１００質量部程度を、ラジカル開始剤の存在下に加熱して反応させることで得られる。

[0050] 反応温度は、５０～２５０℃程度が好ましく、６０～２００℃程度がより

好ましい。反応時間は製造方法にも左右されるが、二軸押出機による溶融グラフト反応の場合、押出機の滞留時間内である２～３０分程度が好ましく、５～１０分程度がより好ましい。また変性反応は、常圧、加圧いずれの条件下においても実施できる。

[0051] 前記変性反応において使用されるラジカル開始剤としては、有機過酸化物が挙げられる。有機過酸化物としては、温度条件と反応時間によって種々の材料を選択することができ、例えば、アルキルパーオキサイド、アリールパーオキサイド、アシルパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシカーボネート、パーオキシエステル、ハイドロパーオキサイドなどが挙げられる。上述した二軸押出機による溶融グラフト反応の場合は、アルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステルが好ましく、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ－ｔ－ブチルペルオキシ－ヘキシン－３、ジクミルペルオキシドを用いることがより好ましい。

[0052] ポリエステルフィルム層１１及びポリアミドフィルム層１２の間に位置する接着剤層１３の厚みとしては、好ましくは０．１～５μｍ程度、より好ましくは０．５～３μｍ程度が挙げられる。

[0053] なお、接着剤層１３には、後述の接着剤層２と同様の着色剤を含んでいてもよい。

[0054] 基材層１は、ポリエステルフィルム層１１、必要に応じて設けられるポリアミドフィルム層１２に加えて、さらに他の層を備えていてもよい。他の層を形成する素材については、絶縁性を備えるものであることを限度として特に制限されるものではない。他の層を形成する素材としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン、珪素樹脂、フェノール系樹脂、ポリエーテルイミド、ポリイミド、及びこれらの混合物や共重合物等が挙げられる。他の層を備える場合、他の層の厚みとしては、好ましくは１～２０μｍ程度、より好ましくは１～１０μｍ程度が挙げられる。

[0055] 本発明において、電池用包装材料の成形性を高める観点からは、基材層１の表面には、滑剤が存在していることが好ましい。基材層１の表面に滑剤が存在し、滑剤層を形成していることにより、電池用包装材料の成形によるカールを抑制しつつ、電池用包装材料の成形性を高めることができる。滑剤としては、特に制限されないが、好ましくは後述の熱融着性樹脂層において例示するアミド系滑剤が挙げられる。

[0056] 基材層１表面に滑剤が存在する場合、その存在量としては、特に制限されないが、温度２４℃、相対湿度６０％環境において、好ましくは約３ｍｇ／m^2以上、より好ましくは４～１５ｍｇ／m^2程度、さらに好ましくは５～１４ｍｇ／m^2程度が挙げられる。

[0057] 基材層１には、滑剤が含まれていてもよい。また、基材層１の表面に存在する滑剤は、基材層１を構成する樹脂に含まれる滑剤を滲出させたものであってもよいし、基材層１の表面に滑剤を塗布したものであってもよい。

[0058] 基材層１の全体の厚さとしては、電池用包装材料の総厚みを薄くしつつ、絶縁性に優れた電池用包装材料とする観点からは、好ましくは約４μｍ以上、より好ましくは１０～７５μｍ程度、さらに好ましくは１０～５０μｍ程度が挙げられる。

[0059] ［接着剤層２］

本発明の電池用包装材料において、接着剤層２は、基材層１とバリア層３を強固に接着させるために、必要に応じて、これらの間に設けられる層である。

[0060] 接着剤層２は、基材層１とバリア層３とを接着可能である接着剤によって形成される。接着剤層２の形成に使用される接着剤は、２液硬化型接着剤であってもよく、また１液硬化型接着剤であってもよい。更に、接着剤層２の形成に使用される接着剤の接着機構についても、特に制限されず、化学反応型、溶剤揮発型、熱溶融型、熱圧型等のいずれであってもよい。

[0061] 接着剤層２の形成に使用できる接着成分としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレ

ート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、共重合ポリエステル等のポリエステル系樹脂；ポリエーテル系接着剤；ポリウレタン系接着剤；エポキシ系樹脂；フェノール系樹脂；ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１２、共重合ポリアミド等のポリアミド系樹脂；ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィン、金属変性ポリオレフィン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂；セルロース系接着剤；（メタ）アクリル系樹脂；ポリイミド系樹脂；ポリカーボネート；尿素樹脂、メラミン樹脂等のアミノ樹脂；クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレン－ブタジエンゴム等のゴム；シリコーン系樹脂等が挙げられる。これらの接着成分は１種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの接着成分の中でも、好ましくはポリウレタン系接着剤が挙げられる。

[0062] ポリウレタン系接着剤としては、ポリオール成分（Ａ）を含有する主剤と、ポリイソシアネート成分（Ｂ）を含有する硬化剤とを含有するポリウレタン系接着剤であって、ポリオール成分（Ａ）がポリエステルポリオール（Ａ１）を含有し、ポリエステルポリオール（Ａ１）が多塩基酸成分と多価アルコール成分とから構成される数平均分子量５０００～５００００のポリエステルポリオールであって、多塩基酸成分１００モル％中、芳香族多塩基酸成分を４５～９５モル％含み、接着剤層の１００％伸び時の引張り応力が１００ｋｇ／ｃｍ^{2}以上、５００ｋｇ／ｃｍ^{2}以下となるものが挙げられる。また、主剤とポリイソシアネート硬化剤とを含有する電池用包装材用ポリウレタン系接着剤であって、主剤が、ガラス転移温度が４０℃以上のポリエステルポリオール（Ａ１）５～５０重量％およびガラス転移温度が４０℃未満のポリエステルポリオール（Ａ２）９５～５０重量％を含むポリオール成分（Ａ）とシランカップリング剤（Ｂ）とを含み、ポリオール成分（Ａ）由来のヒドロキシ基とカルボキシル基の合計に対する硬化剤中に含まれるイソシアネート基の当量比［ＮＣＯ］／（［ＯＨ］＋［ＣＯＯＨ］）が１～３０であるものが挙げられる。

[0063] さらに、変性ポリプロピレン及びポリアクリル系樹脂からなる群から選ば

れる１種以上の樹脂（Ａ）、または、シラン系カップリング剤及びチタネート系カップリング剤の少なくとも一方を含むカップリング剤（Ｂ）のいずれか一方（（Ａ）または（Ｂ））を含有する樹脂を含む接着剤も挙げられる。

[0064] また、接着剤層２は、着色剤を含んでいてもよい。接着剤層２が着色剤を含んでいることにより、電池用包装材料を着色することができる。着色剤としては、顔料、染料などの公知のものが使用できる。また、着色剤は、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0065] 例えば、無機系の顔料の具体例としては、好ましくはカーボンブラック、酸化チタンなどが挙げられる。また、有機系の顔料の具体例としては、好ましくはアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、縮合多環系顔料などが挙げられる。アゾ系顔料としては、ウォッチングレッド、カーミン６Ｃなどの溶性顔料；モノアゾイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロンオレンジ、ピラゾロンレッド、パーマネントレッド等の不溶性アゾ顔料が挙げられ、フタロシアニン系顔料としては、銅フタロシアニン顔料、無金属フタロシアニン顔料としての青系顔料や緑系顔料が挙げられ、縮合多環系顔料としては、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンバイオレットなどが挙げられる。また、顔料としては、パール顔料や、蛍光顔料なども使用できる。

[0066] 着色剤の中でも、例えば電池用包装材料の外観を黒色とするためには、カーボンブラックが好ましい。

[0067] 顔料の平均粒子径としては、特に制限されず、例えば、０．０５～５μｍ程度、好ましくは０．０８～２μｍ程度が挙げられる。なお、顔料の平均粒子径は、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置で測定されたメジアン径とする。

[0068] 接着剤層２における顔料の含有量としては、電池用包装材料が着色されれば特に制限されず、例えば５～６０質量％程度が挙げられる。

[0069] 接着剤層２の厚みについては、接着層としての機能を発揮すれば特に制限されないが、例えば、約１μｍ以上、好ましくは１～１０μｍ程度、より好ましくは２～５μｍ程度が挙げられる。

[0070] ［着色層］

着色層は、基材層１と接着剤層２との間に必要に応じて設けられる層である（図示を省略する）。着色層を設けることにより、電池用包装材料を着色することができる。

[0071] 着色層は、例えば、着色剤を含むインキを基材層１の表面、またはバリア層３の表面に塗布することにより形成することができる。着色剤としては、顔料、染料などの公知のものが使用できる。また、着色剤は、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0072] 着色層に含まれる着色剤の具体例としては、［接着剤層２］の欄で例示したものと同じものが例示される。

[0073] ［バリア層３］

電池用包装材料において、バリア層３は、電池用包装材料の強度向上の他、電池内部に水蒸気、酸素、光などが侵入することを防止する機能を有する層である。バリア層３は、金属箔、金属蒸着膜、無機酸化物蒸着膜、炭素含有無機酸化物蒸着膜、これらの蒸着層を設けたフィルムなどにより形成することができ、金属で形成されている層であることが好ましい。バリア層３を構成する金属としては、具体的には、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン鋼などが挙げられ、好ましくはアルミニウムが挙げられる。バリア層３は、例えば、金属箔や金属蒸着膜、無機酸化物蒸着膜、炭素含有無機酸化物蒸着膜、これらの蒸着膜を設けたフィルムなどにより形成することができ、金属箔により形成することが好ましく、アルミニウム箔又はステンレス鋼箔により形成することがさらに好ましい。

[0074] 電池用包装材料の製造時に、バリア層３にしわやピンホールが発生することを防止する観点からは、バリア層は、例えば、焼きなまし処理済みのアルミニウム（ＪＩＳ　Ｈ４１６０：１９９４　Ａ８０２１Ｈ－Ｏ、ＪＩＳ　Ｈ４１６０：１９９４　Ａ８０７９Ｈ－Ｏ、ＪＩＳ　Ｈ４０００：２０１４　Ａ８０２１Ｐ－Ｏ、ＪＩＳ　Ｈ４０００：２０１４　Ａ８０７９Ｐ－Ｏ）など軟質アルミニウム箔により形成することがより好ましい。

[0075] また、ステンレス鋼箔としては、オーステナイト系のステンレス鋼箔、フェライト系のステンレス鋼箔などが挙げられる。ステンレス鋼箔は、オーステナイト系のステンレス鋼により構成されていることが好ましい。

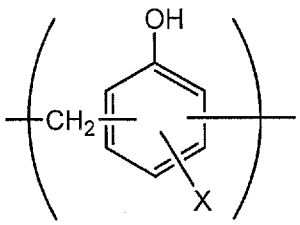
[0076] ステンレス鋼箔を構成するオーステナイト系のステンレス鋼の具体例としては、ＳＵＳ３０４、ＳＵＳ３０１、ＳＵＳ３１６Ｌなどが挙げられ、これら中でも、ＳＵＳ３０４が特に好ましい。

[0077] バリア層３の厚みは、水蒸気などのバリア層としての機能を発揮すれば特に制限されず、バリア層３を構成する素材に応じて適宜設定することができ、上限としては、好ましくは約８５μｍ以下、より好ましくは約５０μｍ以下、さらに好ましくは４０μｍ以下が挙げられ、下限としては、好ましくは約１０μｍ以上が挙げられ、当該厚みの範囲としては、例えば、１０～８５μｍ程度、好ましくは１０～５０μｍ程度、より好ましくは１０～４５μｍ程度とすることができる。なお、バリア層３がアルミニウム箔により構成されている場合には、アルミニウム箔の厚みは前記の厚みであることが特に好ましい。また、バリア層３がステンレス鋼箔により構成されている場合、特に、ステンレス鋼箔の厚みとしては、好ましくは約８５μｍ以下、より好ましくは約５０μｍ以下、さらに好ましくは約４０μｍ以下、さらに好ましくは約３０μｍ以下、特に好ましくは約２５μｍ以下が挙げられ、下限としては、約１０μｍ以上が挙げられ、好ましい厚みの範囲としては、１０～８５μｍ程度、１０～５０μｍ程度、より好ましくは１０～４０μｍ程度、より好ましくは１０～３０μｍ程度、さらに好ましくは１５～２５μｍ程度が挙げられる。

[0078] また、バリア層３は、接着の安定化、溶解や腐食の防止などのために、少なくとも一方の面、好ましくは両面が化成処理されていることが好ましい。ここで、化成処理とは、バリア層の表面に耐酸性皮膜を形成する処理をいう。本発明のバリア層３の表面に耐酸性皮膜が形成されている場合、バリア層３には耐酸性皮膜が含まれる。化成処理としては、例えば、硝酸クロム、フッ化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、蓚酸クロム、重リン酸クロム、クロ

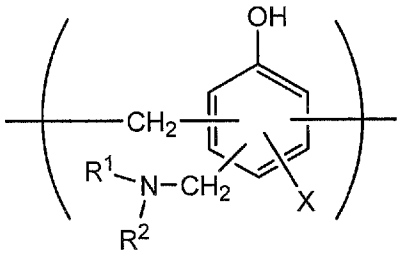
ム酸アセチルアセテート、塩化クロム、硫酸カリウムクロムなどのクロム酸化合物を用いたクロム酸クロメート処理；リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、ポリリン酸などのリン酸化合物を用いたリン酸クロメート処理；下記一般式（１）～（４）で表される繰り返し単位を有するアミノ化フェノール重合体を用いたクロメート処理などが挙げられる。なお、当該アミノ化フェノール重合体において、下記一般式（１）～（４）で表される繰り返し単位は、１種類単独で含まれていてもよいし、２種類以上の任意の組み合わせであってもよい。

[0079] [化1]



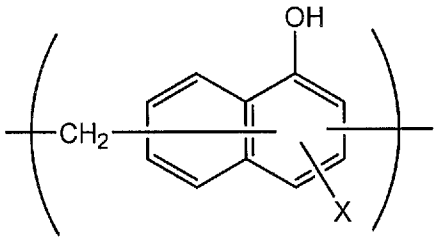
(1)

[0080] [化2]



(2)

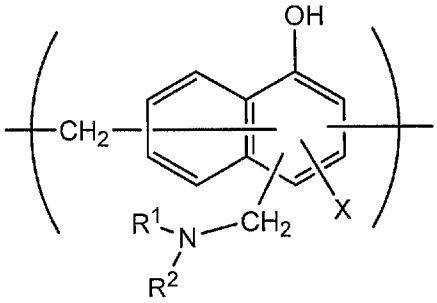
[0081] [化3]



(3)

[0082]

[化4]



(4)

[0083] 一般式（１）～（４）中、Ｘは、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリル基またはベンジル基を示す。また、R^1及びR^2は、それぞれ同一または異なって、ヒドロキシ基、アルキル基、またはヒドロキシアルキル基を示す。一般式（１）～（４）において、Ｘ、R^1及びR^2で示されるアルキル基としては、例えば、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－ブチル基などの炭素数１～４の直鎖または分枝鎖状アルキル基が挙げられる。また、Ｘ、R^1及びR^2で示されるヒドロキシアルキル基としては、例えば、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などのヒドロキシ基が１個置換された炭素数１～４の直鎖または分枝鎖状アルキル基が挙げられる。一般式（１）～（４）において、Ｘ、R^1及びR^2で示されるアルキル基及びヒドロキシアルキル基は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。一般式（１）～（４）において、Ｘは、水素原子、ヒドロキシ基またはヒドロキシアルキル基であることが好ましい。一般式（１）～（４）で表される繰り返し単位を有するアミノ化フェノール重合体の数平均分子量は、例えば、５００～１００万であることが好ましく、１０００～２万であることがより好ましい。

[0084] また、バリア層３に耐食性を付与する化成処理方法として、リン酸中に、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化スズなどの金属酸化物や硫酸バリウムの微粒子を分散させたものをコーティングし、１５０℃以上

で焼付け処理を行うことにより、バリア層３の表面に耐酸性皮膜を形成する方法が挙げられる。また、耐酸性皮膜の上には、カチオン性ポリマーを架橋剤で架橋させた樹脂層をさらに形成してもよい。ここで、カチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンとカルボン酸を有するポリマーからなるイオン高分子錯体、アクリル主骨格に１級アミンをグラフト重合させた１級アミングラフトアクリル樹脂、ポリアリルアミンまたはその誘導体、アミノフェノールなどが挙げられる。これらのカチオン性ポリマーとしては、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。また、架橋剤としては、例えば、イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシル基、及びオキサゾリン基よりなる群から選ばれた少なくとも１種の官能基を有する化合物、シランカップリング剤などが挙げられる。これらの架橋剤としては、１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0085] また、耐酸性皮膜を具体的に設ける方法としては、たとえば、一つの例として、少なくともアルミニウム箔（バリア層）の内層側の面を、まず、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法、酸活性化法等の周知の処理方法で脱脂処理を行い、その後脱脂処理面にリン酸Ｃｒ（クロム）塩、リン酸Ｔｉ（チタン）塩、リン酸Ｚｒ（ジルコニウム）塩、リン酸Ｚｎ（亜鉛）塩などのリン酸金属塩およびこれらの金属塩の混合体を主成分とする処理液（水溶液）、あるいは、リン酸非金属塩およびこれらの非金属塩の混合体を主成分とする処理液（水溶液）、あるいは、これらとアクリル系樹脂ないしフェノール系樹脂ないしウレタン系樹脂等の水系合成樹脂との混合物からなる処理液（水溶液）をロールコート法、グラビア印刷法、浸漬法等の周知の塗工法で塗工することにより、耐酸性皮膜を形成することができる。たとえば、リン酸Ｃｒ（クロム）塩系処理液で処理した場合は、$CrPO_4$（リン酸クロム）、$AlPO_4$（リン酸アルミニウム）、Al_2O_3（酸化アルミニウム）、$Al(OH)_x$（水酸化アルミニウム）、AlF_x（フッ化アルミニウム）などからなる耐酸性皮膜となり、リン酸Ｚｎ（亜鉛）塩系処理液で処理し

た場合は、$Zn_2PO_4 \cdot 4H_2O$（リン酸亜鉛水和物）、$AlPO_4$（リン酸アルミニウム）、Al_2O_3（酸化アルミニウム）、$Al(OH)_x$（水酸化アルミニウム）、AlF_x（フッ化アルミニウム）などからなる耐酸性皮膜となる。

[0086] また、耐酸性皮膜を設ける具体的方法の他の例としては、たとえば、少なくともアルミニウム箔の内層側の面を、まず、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法、酸活性化法等の周知の処理方法で脱脂処理を行い、その後脱脂処理面に周知の陽極酸化処理を施すことにより、耐酸性皮膜を形成することができる。

[0087] また、耐酸性皮膜の他の一例としては、リン化合物（例えばリン酸塩系）、クロム化合物（クロム酸系）の皮膜が挙げられる。リン酸塩系としては、リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸マンガン、リン酸カルシウム、リン酸クロムなどが挙げられ、クロム酸系としては、クロム酸クロムなどが挙げられる。

[0088] また、耐酸性皮膜の他の一例としては、リン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによって、エンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止、電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミニウムが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、エンボスタイプにおいてはプレス成形時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止の効果を示す。耐酸性皮膜を形成する物質のなかでも、フェノール系樹脂、フッ化クロム（３）化合物、リン酸の３成分から構成された水溶液をアルミニウム表面に塗布し、乾燥焼付けの処理が良好である。

[0089] また、耐酸性皮膜は、酸化セリウムと、リン酸またはリン酸塩と、アニオン性ポリマーと、該アニオン性ポリマーを架橋させる架橋剤とを有する層を含み、前記リン酸またはリン酸塩が、前記酸化セリウム１００質量部に対して、１～１００質量部配合されていてもよい。耐酸性皮膜が、カチオン性ポリマーおよび該カチオン性ポリマーを架橋させる架橋剤を有する層をさらに

含む多層構造であることが好ましい。

[0090] さらに、前記アニオン性ポリマーが、ポリ（メタ）アクリル酸またはその塩、あるいは（メタ）アクリル酸またはその塩を主成分とする共重合体であることが好ましい。また、前記架橋剤が、イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシル基、オキサゾリン基のいずれかの官能基を有する化合物とシランカップリング剤よりなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

[0091] また、前記リン酸またはリン酸塩が、縮合リン酸または縮合リン酸塩であることが好ましい。

[0092] 化成処理は、１種類の化成処理のみを行ってもよいし、２種類以上の化成処理を組み合わせて行ってもよい。さらに、これらの化成処理は、１種の化合物を単独で使用して行ってもよく、また２種以上の化合物を組み合わせて使用して行ってもよい。化成処理の中でも、クロム酸クロメート処理や、クロム酸化合物、リン酸化合物、及びアミノ化フェノール重合体を組み合わせたクロメート処理などが好ましい。

[0093] 耐酸性皮膜の具体例としては、リン化合物（リン酸塩など）、クロム化合物（クロム酸塩）、フッ化物、及びトリアジンチオール化合物のうち少なくとも１種を含むものが挙げられる。また、セリウム化合物を含む耐酸性皮膜も好ましい。セリウム化合物としては、酸化セリウムが好ましい。

[0094] また、耐酸性皮膜の具体例としては、リン酸塩系皮膜、クロム酸塩系皮膜、フッ化物系皮膜、トリアジンチオール化合物皮膜なども挙げられる。耐酸性皮膜としては、これらのうち１種類であってもよいし、複数種類の組み合わせであってもよい。さらに、耐酸性皮膜としては、バリア層の化成処理面を脱脂処理した後に、リン酸金属塩と水系合成樹脂との混合物からなる処理液、またはリン酸非金属塩と水系合成樹脂との混合物からなる処理液で形成されたものであってもよい。

[0095] なお、耐酸性皮膜の組成の分析は、例えば、飛行時間型２次イオン質量分析法を用いて行うことができる。飛行時間型２次イオン質量分析法を用いた

耐酸性皮膜の組成の分析により、例えば、ＣｅとＰとＯからなる２次イオン（例えば、$Ce_2PO_4^+$、$CePO_4^-$などの少なくとも１種）や、例えば、ＣｒとＰとＯからなる２次イオン（例えば、$CrPO_2^+$、$CrPO_4^-$などの少なくとも１種）に由来するピークが検出される。

[0096] 化成処理においてバリア層３の表面に形成させる耐酸性皮膜の量については、特に制限されないが、例えば、上記のクロメート処理を行う場合であれば、バリア層３の表面１m^2当たり、クロム酸化合物がクロム換算で０．５～５０ｍｇ程度、好ましくは１．０～４０ｍｇ程度、リン化合物がリン換算で０．５～５０ｍｇ程度、好ましくは１．０～４０ｍｇ程度、及びアミノ化フェノール重合体が１．０～２００ｍｇ程度、好ましくは５．０～１５０ｍｇ程度の割合で含有されていることが望ましい。

[0097] 耐酸性皮膜の厚みとしては、特に制限されないが、皮膜の凝集力や、バリア層３や熱融着性樹脂層４との密着力の観点から、好ましくは１ｎｍ～２０μｍ程度、より好ましくは１～１００ｎｍ程度、さらに好ましくは１～５０ｎｍ程度が挙げられる。なお、耐酸性皮膜の厚みは、透過電子顕微鏡による観察、または、透過電子顕微鏡による観察と、エネルギー分散型Ｘ線分光法もしくは電子線エネルギー損失分光法との組み合わせによって測定することができる。

[0098] 化成処理は、耐酸性皮膜の形成に使用する化合物を含む溶液を、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、浸漬法などによって、バリア層３の表面に塗布した後に、バリア層の温度が７０～２００℃になるように加熱することにより行われる。また、バリア層３に化成処理を施す前に、予めバリア層３を、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法などによる脱脂処理に供してもよい。このように脱脂処理を行うことにより、バリア層３の表面の化成処理をより効率的に行うことが可能となる。

[0099] ［熱融着性樹脂層４］

本発明の電池用包装材料において、熱融着性樹脂層４は、最内層に該当し、電池の組み立て時に熱融着性樹脂層同士が熱融着して電池素子を密封する

層である。

[0100] 熱融着性樹脂層４に使用される樹脂成分については、熱融着可能であることを限度として特に制限されないが、例えば、ポリオレフィン、環状ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィン、酸変性環状ポリオレフィンが挙げられる。すなわち、熱融着性樹脂層４を構成している樹脂は、ポリオレフィン骨格を含んでいても含んでいなくてもよく、ポリオレフィン骨格を含んでいることが好ましい。熱融着性樹脂層４を構成している樹脂がポリオレフィン骨格を含むことは、例えば、赤外分光法、ガスクロマトグラフィー質量分析法などにより分析可能であり、分析方法は特に問わない。例えば、赤外分光法にて無水マレイン酸変性ポリオレフィンを測定すると、波数１７６０ｃｍ$^{-1}$付近と波数１７８０ｃｍ$^{-1}$付近に無水マレイン酸由来のピークが検出される。ただし、酸変性度が低いとピークが小さくなり検出されない場合がある。その場合は核磁気共鳴分光法にて分析可能である。

[0101] 前記ポリオレフィンとしては、具体的には、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等のポリエチレン；ホモポリプロピレン、ポリプロピレンのブロックコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのブロックコポリマー）、ポリプロピレンのランダムコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー）等のポリプロピレン；エチレン－ブテン－プロピレンのターポリマー；等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。

[0102] 前記環状ポリオレフィンは、オレフィンと環状モノマーとの共重合体であり、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーであるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、４－メチル－１－ペンテン、スチレン、ブタジエン、イソプレン、等が挙げられる。また、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーである環状モノマーとしては、例えば、ノルボルネン等の環状アルケン；具体的には、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン等が挙げられる。これらの

ポリオレフィンの中でも、好ましくは環状アルケン、更に好ましくはノルボルネンが挙げられる。

[0103] 前記酸変性ポリオレフィンとは、前記ポリオレフィンを酸成分でブロック重合又はグラフト重合することにより変性したポリマーである。変性に使用される酸成分としては、例えば、マレイン酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸が挙げられる。

[0104] 前記酸変性環状ポリオレフィンとは、環状ポリオレフィンを構成するモノマーの一部を、α，β－不飽和カルボン酸又はその無水物に代えて共重合することにより、或いは環状ポリオレフィンに対してα，β－不飽和カルボン酸又はその無水物をブロック重合又はグラフト重合することにより得られるポリマーである。酸変性される環状ポリオレフィンについては、前記と同様である。また、変性に使用される酸成分としては、前記ポリオレフィンの変性に使用されるものと同様である。

[0105] これらの樹脂成分の中でも、好ましくは酸変性ポリオレフィン；更に好ましくは酸変性ポリプロピレンが挙げられる。

[0106] 熱融着性樹脂層４は、１種の樹脂成分単独で形成してもよく、また２種以上の樹脂成分を組み合わせたブレンドポリマーにより形成してもよい。更に、熱融着性樹脂層４は、１層のみで形成されていてもよいが、同一又は異なる樹脂成分によって２層以上で形成されていてもよい。

[0107] 本発明において、電池用包装材料の成形性を高める観点からは、熱融着性樹脂層４の表面には、滑剤が存在していることが好ましい。熱融着性樹脂層４の表面に滑剤が存在し、滑剤層を形成していることにより、電池用包装材料の成形によるカールを抑制しつつ、電池用包装材料の成形性を高めることができる。滑剤としては、特に制限されず、公知の滑剤を用いることができる。滑剤は、１種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0108] 滑剤としては、特に制限されないが、好ましくはアミド系滑剤が挙げられる。滑剤の具体例としては、飽和脂肪酸アミド、不飽和脂肪酸アミド、置換

アミド、メチロールアミド、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミドなどが挙げられる。飽和脂肪酸アミドの具体例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミドなどが挙げられる。不飽和脂肪酸アミドの具体例としては、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどが挙げられる。置換アミドの具体例としては、Ｎ－オレイルパルミチン酸アミド、Ｎ－ステアリルステアリン酸アミド、Ｎ－ステアリルオレイン酸アミド、Ｎ－オレイルステアリン酸アミド、Ｎ－ステアリルエルカ酸アミドなどが挙げられる。また、メチロールアミドの具体例としては、メチロールステアリン酸アミドなどが挙げられる。飽和脂肪酸ビスアミドの具体例としては、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンヒドロキシステアリン酸アミド、Ｎ，Ｎ’－ジステアリルアジピン酸アミド、Ｎ，Ｎ’－ジステアリルセバシン酸アミドなどが挙げられる。不飽和脂肪酸ビスアミドの具体例としては、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、Ｎ，Ｎ’－ジオレイルアジピン酸アミド、Ｎ，Ｎ’－ジオレイルセバシン酸アミドなどが挙げられる。脂肪酸エステルアミドの具体例としては、ステアロアミドエチルステアレートなどが挙げられる。また、芳香族系ビスアミドの具体例としては、ｍ－キシリレンビスステアリン酸アミド、ｍ－キシリレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、Ｎ，Ｎ’－ジステアリルイソフタル酸アミドなどが挙げられる。滑剤は、１種類単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0109] 熱融着性樹脂層４の表面における滑剤の存在量としては、特に制限されず、電子包装用材料の成形性を高める観点からは、温度２４℃、相対湿度６０％環境において、好ましくは１０～５０ｍｇ／m^2程度、さらに好ましくは１

５～４０ｍｇ／m^2程度が挙げられる。

[0110] 熱融着性樹脂層４には、滑剤が含まれていてもよい。また、熱融着性樹脂層４の表面に存在する滑剤は、熱融着性樹脂層４を構成する樹脂に含まれる滑剤を滲出させたものであってもよいし、熱融着性樹脂層４の表面に滑剤を塗布したものであってもよい。

[0111] また、熱融着性樹脂層４の厚みとしては、接着層５の有無や、接着層５の厚みなどに応じて設定することができ、熱融着性樹脂層としての機能を発揮すれば特に制限されないが、上限については、例えば約１００μｍ以下、好ましくは約８５μｍ以下、より好ましくは６０μｍ以下が挙げられ、下限については、例えば約１５μｍ以上、好ましくは２０μｍ以上が挙げられ、好ましい範囲としては、１５～１００μｍ程度、１５～８５μｍ程度、１５～６０μｍ程度、２０～１００μｍ程度、２０～８５μｍ程度、２０～６０μｍ程度が挙げられる。とりわけ、例えば、後述の接着層５の厚みが１０μｍ以上である場合には、熱融着性樹脂層４の厚みとしては、上限については、好ましくは約８５μｍ以下、より好ましくは約６０μｍ以下が挙げられ、下限については、例えば約１５μｍ以上、好ましくは２０μｍ以上が挙げられ、好ましい範囲としては、１５～８５μｍ程度、１５～６０μｍ程度、２０～８５μｍ程度、２０～６０μｍ程度が挙げられる。また、例えば後述の接着層５の厚みが１０μｍ未満である場合や接着層５が設けられていない場合には、熱融着性樹脂層４の厚みとしては、好ましくは約２０μｍ以上、より好ましくは３５～８５μｍ程度が挙げられる。

[0112] ［接着層５］

本発明の電池用包装材料において、接着層５は、バリア層３と熱融着性樹脂層４を強固に接着させるために、これらの間に必要に応じて設けられる層である。

[0113] 接着層５は、バリア層３と熱融着性樹脂層４とを接着可能である樹脂によって形成される。接着層５の形成に使用される樹脂としては、前述の熱融着性樹脂層４で例示したポリオレフィン、環状ポリオレフィン、酸変性ポリオ

レフィン、酸変性環状ポリオレフィンなどのポリオレフィン系樹脂が好適に使用できる。ポリオレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、環状ポリプロピレン、酸変性ポリプロピレン、酸変性環状ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂が好適に使用できる。この場合、熱融着性樹脂層４と接着層５とは、押出成形により好適に形成することができる。

[0114] また、接着層５の形成に使用される樹脂として、接着剤層２で例示した接着剤と同様のものも使用できる。

[0115] バリア層３と熱融着性樹脂層４との密着性に優れる観点から、ポリオレフィン系樹脂としては、ポリオレフィン及び酸変性ポリオレフィンが好ましく、ポリプロピレン及び酸変性ポリプロピレンが特に好ましい。すなわち、接着層５を構成している樹脂は、ポリオレフィン骨格を含んでいても含んでいなくてもよく、ポリオレフィン骨格を含んでいることが好ましい。接着層５を構成している樹脂がポリオレフィン骨格を含むことは、例えば、赤外分光法、ガスクロマトグラフィー質量分析法などにより分析可能であり、分析方法は特に問わない。例えば、赤外分光法にて無水マレイン酸変性ポリオレフィンを測定すると、波数１７６０ｃｍ$^{-1}$付近と波数１７８０ｃｍ$^{-1}$付近に無水マレイン酸由来のピークが検出される。ただし、酸変性度が低いとピークが小さくなり検出されない場合がある。その場合は核磁気共鳴分光法にて分析可能である。

[0116] バリア層３（又は耐酸性皮膜）と熱融着性樹脂層４との密着性を向上させる観点から、接着層５は、酸変性ポリオレフィンを含むことが好ましい。酸変性ポリオレフィンは、ポリオレフィンをカルボン酸などの酸成分でブロック重合又はグラフト重合することにより変性したポリマーである。変性に使用される酸成分としては、例えば、マレイン酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などのカルボン酸又はその無水物が挙げられる。また、変性されるポリオレフィンとしては、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などのポリエチレン；ホモポリプロピレン、ポリプロピレンのブロック

コポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのブロックコポリマー）、ポリプロピレンのランダムコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー）などのポリプロピレン；エチレン－ブテン－プロピレンのターポリマーなどが挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。

[0117] 接着層５において、酸変性ポリオレフィンの中でも、特に無水マレイン酸変性ポリオレフィン、さらには無水マレイン酸変性ポリプロピレンが好ましい。

[0118] さらに、電池用包装材料の厚みを薄くしつつ、成形後の形状安定性に優れた電池用包装材料とする観点からは、接着層５は、酸変性ポリオレフィンと硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物であることがより好ましい。酸変性ポリオレフィンとしては、好ましくは、前記のものが例示できる。

[0119] また、接着層５は、酸変性ポリオレフィンと、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも１種とを含む樹脂組成物の硬化物であることが好ましく、酸変性ポリオレフィンと、イソシアネート基を有する化合物及びエポキシ基を有する化合物からなる群より選択される少なくとも１種とを含む樹脂組成物の硬化物であることが特に好ましい。また、接着層５は、ウレタン樹脂、エステル樹脂、及びエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、ウレタン樹脂及びエポキシ樹脂を含むことがより好ましい。エステル樹脂としては、例えばアミドエステル樹脂が好ましい。アミドエステル樹脂は、一般的にカルボキシル基とオキサゾリン基の反応で生成する。接着層５は、これらの樹脂のうち少なくとも１種と前記酸変性ポリオレフィンを含む樹脂組成物の硬化物であることがより好ましい。なお、接着層５に、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、エポキシ樹脂などの硬化剤の未反応物が残存している場合、未反応物の存在は、例えば、赤外分光法、ラマン分光法、飛行時間型二次イオン質量分析法（ＴＯＦ－ＳＩＭＳ）などから選択される方法で確認

することが可能である。

[0120] また、バリア層３（又は耐酸性皮膜）と熱融着性樹脂層４と接着層５との密着性をより高める観点から、接着層５は、酸素原子、複素環、Ｃ＝Ｎ結合、及びＣ－Ｏ－Ｃ結合からなる群より選択される少なくとも１種を有する硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物であることが好ましい。複素環を有する硬化剤としては、例えば、オキサゾリン基を有する硬化剤、エポキシ基を有する硬化剤などが挙げられる。また、Ｃ＝Ｎ結合を有する硬化剤としては、オキサゾリン基を有する硬化剤、イソシアネート基を有する硬化剤などが挙げられる。また、Ｃ－Ｏ－Ｃ結合を有する硬化剤としては、オキサゾリン基を有する硬化剤、エポキシ基を有する硬化剤、ウレタン樹脂などが挙げられる。接着層５がこれらの硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物であることは、例えば、ガスクロマトグラフ質量分析（ＧＣＭＳ）、赤外分光法（ＩＲ）、飛行時間型二次イオン質量分析法（ＴＯＦ－ＳＩＭＳ）、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）などの方法で確認することができる。

[0121] イソシアネート基を有する化合物としては、特に制限されないが、耐酸性皮膜と接着層５との密着性を効果的に高める観点からは、好ましくは多官能イソシアネート化合物が挙げられる。多官能イソシアネート化合物は、２つ以上のイソシアネート基を有する化合物であれば、特に限定されない。多官能イソシアネート系硬化剤の具体例としては、ペンタンジイソシアネート（ＰＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、これらをポリマー化やヌレート化したもの、これらの混合物や他ポリマーとの共重合物などが挙げられる。

[0122] 接着層５における、イソシアネート基を有する化合物の含有量としては、接着層５を構成する樹脂組成物中、０．１～５０質量％の範囲にあることが好ましく、０．５～４０質量％の範囲にあることがより好ましい。

[0123] オキサゾリン基を有する化合物は、オキサゾリン骨格を備える化合物であれば、特に限定されない。オキサゾリン基を有する化合物の具体例としては

、ポリスチレン主鎖を有するもの、アクリル主鎖を有するものなどが挙げられる。また、市販品としては、例えば、日本触媒社製のエポクロスシリーズなどが挙げられる。

[0124] 接着層５における、オキサゾリン基を有する化合物の割合としては、接着層５を構成する樹脂組成物中、０．１～５０質量％の範囲にあることが好ましく、０．５～４０質量％の範囲にあることがより好ましい。これにより、バリア層３（又は耐酸性皮膜）と接着層５との密着性を効果的に高めることができる。

[0125] エポキシ樹脂としては、分子内に存在するエポキシ基によって架橋構造を形成することが可能な樹脂であれば、特に制限されず、公知のエポキシ樹脂を用いることができる。エポキシ樹脂の重量平均分子量としては、好ましくは５０～２０００程度、より好ましくは１００～１０００程度、さらに好ましくは２００～８００程度が挙げられる。なお、本発明において、エポキシ樹脂の重量平均分子量は、標準サンプルとしてポリスチレンを用いた条件で測定された、ゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）により測定された値である。

[0126] エポキシ樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパンのグリシジルエーテル誘導体、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、変性ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ノボラックグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。エポキシ樹脂は、１種類単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0127] 接着層５における、エポキシ樹脂の割合としては、接着層５を構成する樹脂組成物中、０．１～５０質量％の範囲にあることが好ましく、０．５～４０質量％の範囲にあることがより好ましい。これにより、バリア層３（又は耐酸性皮膜）と接着層５との密着性を効果的に高めることができる。

[0128] なお、本発明において、接着層５が、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ樹脂からなる群より選択され

る少なくとも１種と、前記酸変性ポリオレフィンとを含む樹脂組成物の硬化物である場合、酸変性ポリオレフィンが主剤として機能し、イソシアネート基を有する化合物、オキサゾリン基を有する化合物、及びエポキシ樹脂は、それぞれ、硬化剤として機能する。

[0129] 接着層５の厚さは、好ましくは約３０μｍ以下、より好ましくは約２０μｍ以下、さらに好ましくは約５μｍ以下が挙げられ、下限としては、約０．１μｍ以上、約０．５μｍ以上が挙げられ、当該厚さの範囲としては、好ましくは、０．１～３０μｍ程度、０．１～２０μｍ程度、０．１～５μｍ程度、０．５～３０μｍ程度、０．５～２０μｍ程度、０．５～５μｍ程度が挙げられる。

[0130] カルボジイミド系硬化剤は、カルボジイミド基（－Ｎ＝Ｃ＝Ｎ－）を少なくとも１つ有する化合物であれば、特に限定されない。カルボジイミド系硬化剤としては、カルボジイミド基を少なくとも２つ以上有するポリカルボジイミド化合物が好ましい。

[0131] 接着層５によるバリア層３と熱融着性樹脂層４との密着性を高めるなどの観点から、硬化剤は、２種類以上の化合物により構成されていてもよい。

[0132] 接着層５を形成する樹脂組成物における硬化剤の含有量は、０．１～５０質量％程度の範囲にあることが好ましく、０．１～３０質量％程度の範囲にあることがより好ましく、０．１～１０質量％程度の範囲にあることがさらに好ましい。

[0133] さらに、接着層５は、例えば、接着剤を用いて好適に形成することもできる。接着剤としては、例えば、カルボキシル基を有する非結晶性ポリオレフィン樹脂（Ａ）と、多官能イソシアネート化合物（Ｂ）と、多官能イソシアネート化合物（Ｂ）と反応する官能基を有さない３級アミン（Ｃ）を含有し、カルボキシル基の合計１モルに対して、イソシアネート基の量が０．３～１０モルとなる範囲で多官能イソシアネート化合物（Ｂ）を含有し、カルボキシル基の合計１モルに対して、３級アミン（Ｃ）を１～１０モルとなる範囲で含有する、接着剤組成物から形成されたものが挙げられる。また、接着

剤としては、スチレン系熱可塑性エラストマー（Ａ）と、粘着付与剤（Ｂ）と、ポリイソシアネート（Ｃ）とを含有し、スチレン系熱可塑性エラストマー（Ａ）と、粘着付与剤（Ｂ）との合計１００重量％中に、前記スチレン系熱可塑性エラストマー（Ａ）を２０～９０重量％、前記粘着付与剤（Ｂ）を１０～８０重量％含み、スチレン系熱可塑性エラストマー（Ａ）は、０．００３～０．０４ｍｍｏｌ／ｇのアミノ基または水酸基に由来する活性水素を有し、スチレン系熱可塑性エラストマー（Ａ）由来の前記活性水素１モルに対して、前記粘着付与剤（Ｂ）の官能基由来の活性水素が０～１５モルであり、ポリイソシアネート（Ｃ）は、前記スチレン系熱可塑性エラストマー（Ａ）由来の活性水素と、粘着付与剤（Ｂ）由来の活性水素との合計１モルに対して、イソシアネート基が３～１５０モルとなる範囲で含まれているものからなる接着剤組成物により形成されたものなども挙げられる。

[0134] 接着層５の厚みについては、接着層としての機能を発揮すれば特に制限されないが、下限については、好ましくは、約２μｍ以上、約１０μｍ以上、約１３μｍ以上、約１５μｍ以上、約２０μｍ以上が挙げられ、上限については、約５０μｍ以下、約４５μｍ以下が挙げられ、好ましい範囲としては、２～５０μｍ程度、１０～５０μｍ程度、１３～５０μｍ程度、１５～５０μｍ程度、２０～５０μｍ程度、２～４５μｍ程度、１０～４５μｍ程度、１３～４５μｍ程度、１５～４５μｍ程度、２０～４５μｍ程度が挙げられる。接着層５としては、熱融着性樹脂層４で例示したポリオレフィン樹脂、酸変性ポリオレフィン樹脂などのポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましく、この場合、接着層の厚みは、下限については、特に、約１０μｍ以上、約２０μｍ以上が好ましく、上限については、特に、約５０μｍ以下が好ましい。また、接着剤層２で例示した接着剤を用いることもでき、この場合、接着層の厚みは、好ましくは、２～１０μｍ程度、２～５μｍ程度が挙げられる。また、酸変性ポリオレフィンと硬化剤との硬化物である場合であれば、好ましくは約３０μｍ以下、より好ましくは０．１～２０μｍ程度、さらに好ましくは０．５～５μｍ程度が挙げられる。前述の接着剤組成物に

より形成された接着剤層であれば、乾燥硬化後の厚みとして１～３０ｇ／m^2程度が挙げられる。なお、接着層５が酸変性ポリオレフィンと硬化剤を含む樹脂組成物の硬化物である場合、当該樹脂組成物を塗布し、加熱等により硬化させることにより、接着層５を形成することができる。

[0135] ［表面被覆層６］

本発明の電池用包装材料においては、意匠性、耐電解液性、耐擦過性、成形性の向上などを目的として、必要に応じて、基材層１の上（基材層１のバリア層３とは反対側）に、必要に応じて、表面被覆層６を設けてもよい。表面被覆層６は、電池を組み立てた時に、最外層に位置する層である。

[0136] 表面被覆層６は、例えば、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル系樹脂、ウレタン樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂などにより形成することができる。表面被覆層６は、これらの中でも、２液硬化型樹脂により形成することが好ましい。表面被覆層６を形成する２液硬化型樹脂としては、例えば、２液硬化型ウレタン樹脂、２液硬化型ポリエステル系樹脂、２液硬化型エポキシ系樹脂などが挙げられる。また、表面被覆層６には、添加剤を配合してもよい。添加する添加剤は、例えばマット化剤として機能してもよく、表面被覆層はマット層として機能してもよい。

[0137] 添加剤としては、例えば、粒径が０．５ｎｍ～５μｍの微粒子が挙げられる。添加剤の材質については、特に制限されないが、例えば、金属、金属酸化物、無機物、有機物等が挙げられる。また、添加剤の形状についても、特に制限されないが、例えば、球状、繊維状、板状、不定形、バルーン状等が挙げられる。添加剤として、具体的には、タルク、シリカ、グラファイト、カオリン、モンモリロイド、モンモリロナイト、合成マイカ、ハイドロタルサイト、シリカゲル、ゼオライト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ネオジウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化セリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸リチウム、安息香酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、アルミナ、カーボンブ

ラック、カーボンナノチューブ類、高融点ナイロン、架橋アクリル、架橋スチレン、架橋ポリエチレン、ベンゾグアナミン、金、アルミニウム、銅、ニッケル等が挙げられる。これらの添加剤は、１種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの添加剤の中でも、分散安定性やコスト等の観点から、好ましくはシリカ、硫酸バリウム、酸化チタンが挙げられる。また、添加剤には、表面に絶縁処理、高分散性処理等の各種表面処理を施しておいてもよい。

[0138] 表面被覆層６を形成する方法としては、特に制限されないが、例えば、表面被覆層６を形成する２液硬化型樹脂を基材層１の一方の表面に塗布する方法が挙げられる。添加剤を配合する場合には、２液硬化型樹脂に添加剤を添加して混合した後、塗布すればよい。

[0139] 表面被覆層６の厚みとしては、表面被覆層６としての上記の機能を発揮すれば特に制限されないが、例えば、０．５～１０μｍ程度、好ましくは１～５μｍ程度が挙げられる。

[0140] ３．電池用包装材料の製造方法

本発明の電池用包装材料の製造方法については、所定の組成の各層を積層させた積層体が得られる限り、特に制限されない。すなわち、本発明の電池用包装材料の製造方法においては、少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層がこの順となるように積層して積層体を得る工程を備えており、基材層として、少なくとも、ポリエステルフィルム層を有しており、かつ、示差走査熱量測定により、前記ポリエステルフィルム層の融解ピーク温度を測定した場合に、１回目に測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と２回目に測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差（Ｐ－Ｑ）が、５℃より大きいものを用いる方法が挙げられる。

[0141] 本発明の電池用包装材料の製造方法の一例としては、以下の通りである。まず、基材層１、接着剤層２、バリア層３が順に積層された積層体（以下、「積層体Ａ」と表記することもある）を形成する。積層体Ａの形成は、具体的には、基材層１上又は必要に応じて表面が化成処理されたバリア層３に接

着剤層２の形成に使用される接着剤を、グラビアコート法、ロールコート法等の塗布方法で塗布・乾燥した後に、当該バリア層３又は基材層１を積層させて接着剤層２を硬化させるドライラミネート法によって行うことができる。

[0142] 次いで、積層体Ａのバリア層３上に、接着層５及び熱融着性樹脂層４をこの順になるように積層させる。例えば、（１）積層体Ａのバリア層３上に、接着層５及び熱融着性樹脂層４を共押出しすることにより積層する方法（共押出しラミネート法）、（２）別途、接着層５と熱融着性樹脂層４が積層した積層体を形成し、これを積層体Ａのバリア層３上に熱ラミネート法により積層する方法、（３）積層体Ａのバリア層３上に、接着層５を形成させるための接着剤を押出し法や溶液コーティングし、高温で乾燥さらには焼き付ける方法等により積層させ、この接着層５上に予めシート状に製膜した熱融着性樹脂層４をサーマルラミネート法により積層する方法、（４）積層体Ａのバリア層３と、予めシート状に製膜した熱融着性樹脂層４との間に、溶融させた接着層５を流し込みながら、接着層５を介して積層体Ａと熱融着性樹脂層４を貼り合せる方法（サンドイッチラミネート法）等が挙げられる。

[0143] 表面被覆層６を設ける場合には、基材層１のバリア層３とは反対側の表面に、表面被覆層６を積層する。表面被覆層６は、例えば表面被覆層６を形成する上記の樹脂を基材層１の表面に塗布することにより形成することができる。なお、基材層１の表面にバリア層３を積層する工程と、基材層１の表面に表面被覆層６を積層する工程の順番は、特に制限されない。例えば、基材層１の表面に表面被覆層６を形成した後、基材層１の表面被覆層６とは反対側の表面にバリア層３を形成してもよい。

[0144] 上記のようにして、必要に応じて設けられる表面被覆層６／基材層１／必要に応じて設けられる接着剤層２／必要に応じて表面が化成処理されたバリア層３／必要に応じて設けられる接着層５／熱融着性樹脂層４からなる積層体が形成されるが、接着剤層２または接着層５の接着性を強固にするために、更に、熱ロール接触式、熱風式、近赤外線式又は遠赤外線式等の加熱処理

に供してもよい。このような加熱処理の条件としては、例えば１５０～２５０℃で１～５分間が挙げられる。

[0145] 本発明の電池用包装材料において、積層体を構成する各層は、必要に応じて、製膜性、積層化加工、最終製品２次加工（パウチ化、エンボス成形）適性等を向上又は安定化するために、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理を施していてもよい。

[0146] ４．電池用包装材料の用途

本発明の電池用包装材料は、正極、負極、電解質等の電池素子を密封して収容するための包装体に使用される。すなわち、本発明の電池用包装材料によって形成された包装体中に、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子を収容して、電池とすることができる。

[0147] 具体的には、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子を、本発明の電池用包装材料で、前記正極及び負極の各々に接続された金属端子が外側に突出させた状態で、電池素子の周縁にフランジ部（熱融着性樹脂層同士が接触する領域）が形成できるようにして被覆し、前記フランジ部の熱融着性樹脂層同士をヒートシールして密封させることによって、電池用包装材料を使用した電池が提供される。なお、本発明の電池用包装材料により形成された包装体中に電池素子を収容する場合、本発明の電池用包装材料の熱融着性樹脂部分が内側（電池素子と接する面）になるようにして、包装体を形成する。

[0148] 本発明の電池用包装材料は、一次電池、二次電池のいずれに使用してもよいが、好ましくは二次電池である。本発明の電池用包装材料が適用される二次電池の種類については、特に制限されず、例えば、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、鉛蓄電池、ニッケル・水素蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・鉄蓄電池、ニッケル・亜鉛蓄電池、酸化銀・亜鉛蓄電池、金属空気電池、多価カチオン電池、コンデンサー、キャパシター等が挙げられる。これらの二次電池の中でも、本発明の電池用包装材料の好適な適用対象として、リチウムイオン電池及びリチウムイオンポリマー

電池が挙げられる。

[0149] 前記の通り、車両用電池などの大型電池に使用される電池用包装材料は、サイズが大きく、さらに凹部の周縁部の面積も大きくなるため、電池の生産性に与えるカールの影響が大きいという問題があるが、本発明の電池用包装材料は、成形によるカールが効果的に抑制されているため、特に車両用電池などの大型電池に好適に使用することができる。特に本発明の電池用包装材料を好適に適用できる電池としては、電池容量が３０Ａｈ以上の大型電池が挙げられる。

[0150] ５．ポリエステルフィルム

本発明のポリエステルフィルムは、電池用包装材料の基材層１に使用するポリエステルフィルムである。本発明のポリエステルフィルムは、示差走査熱量測定により、前記ポリエステルフィルム層の融解ピーク温度を２回測定した場合に、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と２回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差が、５℃より大きいことを特徴としている。本発明のポリエステルフィルムを、電池用包装材料の基材層１に使用することにより、電池用包装材料の成形によるカールを好適に抑制することができる。本発明のポリエステルフィルムの具体的な構成（組成や厚みなど）は、前記「２．電池用包装材料を形成する各層」において、最表面を構成しているポリエステルフィルム層のポリエステルフィルムと同じである。なお、ポリエステルフィルムの示差走査熱量測定による融解ピーク温度の測定は、ポリエステルフィルムのみの状態で行うことができる。また、ポリエステルフィルムの前記算術平均粗さＲａの測定についても、電池用包装材料の最表面側となる表面について、ポリエステルフィルムのみの状態で行うことができる。

実施例

[0151] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し本発明は実施例に限定されるものではない。

[0152] ＜電池用包装材料の製造＞

実施例１

基材層としての２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ２５μｍ、表２に記載の融点差Ｐ－Ｑ（℃）を有する）の上に、両面に耐酸性皮膜を形成したアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ｈ４１６０：１９９４　Ａ８０２１Ｈ－Ｏ、厚さ４０μｍ）からなるバリア層をドライラミネート法により積層させた。具体的には、両面に耐酸性皮膜を形成したアルミニウム箔の一方面に、２液硬化型ウレタン接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート化合物）を塗布し、アルミニウム箔上に接着剤層（硬化後の厚み３μｍ）を形成した。次いで、アルミニウム箔上の接着剤層と２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを積層した後、エージング処理を実施することにより、基材層／接着剤層／バリア層の積層体を作製した。

[0153]　次に、得られた積層体のバリア層の上に、接着層としてのポリプロピレン系樹脂（厚さ２５μｍ）と、熱融着性樹脂層としてのポリプロピレン（厚さ５５μｍ）とを共押出しすることにより、バリア層上に接着層／熱融着性樹脂層を積層させた。次に、得られた積層体をエージングし、加熱することにより、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（２５μｍ）／接着剤層（３μｍ）／バリア層（４０μｍ）／ポリプロピレン系接着層（２５μｍ）／ポリプロピレン（５５μｍ）がこの順に積層された電池用包装材料を得た。電池用包装材料の層構成を表１に示す。

[0154]　得られた電池用包装材料の両面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させて、滑剤層を形成した。

[0155] 実施例２

基材層として、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み１２μｍ、表２に記載の融点差Ｐ－Ｑ（℃）を有する）の上に、両面に耐酸性皮膜を形成したアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ｈ４１６０：１９９４　Ａ８０２１Ｈ－Ｏ、厚さ３５μｍ）からなるバリア層をドライラミネート法により積層させた。具体的には、両面に耐酸性皮膜を形成したアルミニウム箔の一方面に、２液硬化型ウレタン接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート

化合物）を塗布し、アルミニウム箔上に接着剤層（硬化後の厚み３μｍ）を形成した。次いで、アルミニウム箔上の接着剤層と２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを積層した後、エージング処理を実施することにより、基材層／接着剤層／バリア層の積層体を作製した。

[0156] 次に、得られた積層体のバリア層の上に、接着層としての無水マレイン酸変性ポリプロピレン（厚み４０μｍ）と、熱融着性樹脂層としてのランダムポリプロピレン（厚み４０μｍ）を共押出しすることにより、バリア層上に接着層／熱融着性樹脂層を積層させた。次に、得られた積層体をエージングし、加熱することにより、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（１２μｍ）／接着剤層（３μｍ）／バリア層（３５μｍ）／無水マレイン酸変性ポリプロピレン（４０μｍ）／ランダムポリプロピレン（４０μｍ）がこの順に積層された電池用包装材料を得た。電池用包装材料の層構成を表１に示す。

[0157] 実施例１と同様、得られた電池用包装材料の両面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させて、滑剤層を形成した。

[0158] <u>実施例３</u>

基材層として、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み１２μｍ、表２に記載の融点差Ｐ－Ｑ（℃）を有する）と２軸延伸ナイロンフィルム（厚み１５μｍ）とがドライラミネート法により積層された積層フィルムを用意した。当該積層フィルムにおいて、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムと２軸延伸ナイロンフィルムとの間は、ポリオールとイソシアネート系硬化剤を用いたウレタン系接着剤（硬化後の厚みが３μｍ）により接着されている。次に、２軸延伸ナイロンフィルム側に、両面に化成処理を施すことにより耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ｈ４１６０：１９９４　Ａ８０２１Ｈ－Ｏ、厚み４０μｍ）から構成される金属箔をドライラミネート法により積層させた。具体的には、耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔の一方面に、２液型ポリウレタン系接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート系化合物）を塗布し、バリア層上に接着剤層（硬化後

の厚み３μｍ）を形成した。次いで、バリア層上の接着剤層と、基材層の２軸延伸ナイロンフィルム側を積層した後、エージング処理を実施することにより、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／接着剤／２軸延伸ナイロンフィルム／接着剤層／バリア層の積層体を作製した。

[0159] 次に、得られた積層体のバリア層の上に、接着層としての無水マレイン酸変性ポリプロピレン（厚み４０μｍ）と、熱融着性樹脂層としてのランダムポリプロピレン（厚み４０μｍ）を共押出しすることにより、バリア層上に接着層／熱融着性樹脂層を積層させた。次に、得られた積層体をエージングし、加熱することにより、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（１２μｍ）／接着剤（３μｍ）／２軸延伸ナイロンフィルム（１５μｍ）／接着剤層（３μｍ）／バリア層（４０μｍ）／無水マレイン酸変性ポリプロピレン（４０μｍ）／ランダムポリプロピレン（４０μｍ）がこの順に積層された電池用包装材料を得た。電池用包装材料の層構成を表１に示す。

[0160] 実施例１と同様、得られた電池用包装材料の両面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させて、滑剤層を形成した。

[0161] 比較例１

ポリエチレンテレフタレートフィルムとナイロンフィルムとを共押出しにより積層し、２軸延伸した積層フィルムを用意した。当該積層フィルムの、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ５μｍ、表２に記載の融点差Ｐ－Ｑ（℃）を有する）と２軸延伸ナイロンフィルム（厚さ２０μｍ）との間には、ポリエステル系樹脂（ポリエステル系エラストマー）により構成された粘着層（厚さ１μｍ）が存在する。当該積層フィルムは、樹脂層／粘着層／基材層が順に積層されている。次に、２軸延伸ナイロンフィルム側の表面に、両面に化成処理を施して、耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ｈ４１６０：１９９４　Ａ８０２１Ｈ－Ｏ、厚み４０μｍ）から構成されるバリア層をドライラミネート法により積層させた。具体的には、耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔の一方面に、２液型ポリウレタン系接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート系化合物）を塗布し、接着剤

層（硬化後の厚み３μｍ）を形成した。次いで、耐酸性皮膜を備えたバリア層上の接着剤層と、基材層の２軸延伸ナイロンフィルム側を積層した後、エージング処理を実施することにより、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／接着剤／２軸延伸ナイロンフィルム／接着剤層／耐酸性皮膜を備えたバリア層の積層体を作製した。

[0162] 次に、カルボキシル基を有する非結晶性ポリオレフィン樹脂と、多官能イソシアネート化合物からなる接着剤（硬化後の厚みが２μｍ）を塗布し、１００℃で乾燥させ、得られた積層体のバリア層側と、無延伸のポリプロピレンフィルム（ＣＰＰ、厚み８０μｍ）を６０℃に設定した２つのロール間を通過させ接着することにより、バリア層上に接着層／熱融着性樹脂層を積層させた。次に、得られた積層体をエージングし、加熱することにより、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（５μｍ）／接着剤（１μｍ）／２軸延伸ナイロンフィルム（２０μｍ）／接着剤層（３μｍ）／バリア層（４０μｍ）／接着層（２μｍ）／無延伸ポリプロピレンフィルム（８０μｍ）がこの順に積層された電池用包装材料を得た。電池用包装材料の層構成を表１に示す。

[0163] 実施例１と同様、得られた電池用包装材料の両面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させて、滑剤層を形成した。

[0164] <u>比較例２</u>

基材層として、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み２５μｍ、表２に記載の融点差Ｐ－Ｑ（℃）を有する）の上に、両面に耐酸性皮膜を形成したアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ｈ４１６０：１９９４　Ａ８０２１Ｈ－Ｏ、厚さ３５μｍ）からなるバリア層をドライラミネート法により積層させた。具体的には、両面に耐酸性皮膜を形成したアルミニウム箔の一方面に、２液硬化型ウレタン接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート化合物）を塗布し、アルミニウム箔上に接着剤層（硬化後の厚み３μｍ）を形成した。次いで、アルミニウム箔上の接着剤層と２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを積層した後、エージング処理を実施することにより

、基材層／接着剤層／バリア層の積層体を作製した。

[0165] 次に、得られた積層体のバリア層の上に、接着層としての無水マレイン酸変性ポリプロピレン（厚み３０μｍ）と、熱融着性樹脂層としてのランダムポリプロピレン（厚み３０μｍ）を共押出しすることにより、バリア層上に接着層／熱融着性樹脂層を積層させた。次に、得られた積層体をエージングし、加熱することにより、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（２５μｍ）／接着剤層（３μｍ）／バリア層（３５μｍ）／無水マレイン酸変性ポリプロピレン（３０μｍ）／ランダムポリプロピレン（３０μｍ）がこの順に積層された電池用包装材料を得た。電池用包装材料の層構成を表１に示す。

[0166] 実施例１と同様、得られた電池用包装材料の両面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させて、滑剤層を形成した。

[0167] 比較例３

基材層として、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み１２μｍ、表２に記載の融点差Ｐ－Ｑ（℃）を有する）と２軸延伸ナイロンフィルム（厚み１５μｍ）とがドライラミネート法により積層された積層フィルムを用意した。当該積層フィルムにおいて、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムと２軸延伸ナイロンフィルムとの間は、ポリオールとイソシアネート系硬化剤を用いたウレタン系接着剤（硬化後の厚みが３μｍ）により接着されている。次に、２軸延伸ナイロンフィルム側に、両面に化成処理を施すことにより耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ｈ４１６０：１９９４　Ａ８０２１Ｈ－Ｏ、厚み４０μｍ）から構成される金属箔をドライラミネート法により積層させた。具体的には、耐酸性皮膜を備えたアルミニウム箔の一方面に、２液型ポリウレタン系接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート系化合物）を塗布し、バリア層上に接着剤層（硬化後の厚み３μｍ）を形成した。次いで、バリア層上の接着剤層と、基材層の２軸延伸ナイロンフィルム側を積層した後、エージング処理を実施することにより、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム／接着剤／２軸延伸ナ

イロンフィルム／接着剤層／バリア層の積層体を作製した。

[0168] 次に、得られた積層体のバリア層の上に、接着層としての無水マレイン酸変性ポリプロピレン（厚み４０μｍ）と、熱融着性樹脂層としてのランダムポリプロピレン（厚み４０μｍ）を共押出しすることにより、バリア層上に接着層／熱融着性樹脂層を積層させた。次に、得られた積層体をエージングし、加熱することにより、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（１２μｍ）／接着剤（３μｍ）／２軸延伸ナイロンフィルム（１５μｍ）／接着剤層（３μｍ）／バリア層（４０μｍ）／無水マレイン酸変性ポリプロピレン（４０μｍ）／ランダムポリプロピレン（４０μｍ）がこの順に積層された電池用包装材料を得た。電池用包装材料の層構成を表１に示す。

[0169] 実施例１と同様、得られた電池用包装材料の両面には、滑剤としてエルカ酸アミドを存在させて、滑剤層を形成した。

[0170] [表1]

	電池用包装材料の層構成
実施例１	PET(25)/DL(3)/ALM(40)/PP系(25)/PP(55)
実施例２	PET(12)/DL(3)/ALM(35)/PPa(40)/PP(40)
実施例３	PET(12)/DL(3)/Ny(15)/DL(3)/ALM(40)/PPa(40)/PP(40)
比較例１	PET(5)/AD(1)/Ny(20)/DL(3)/ALM(40)/接着層(2)/CPP(80)
比較例２	PET(25)/DL(3)/ALM(35)/PPa(30)/PP(30)
比較例３	PET(12)/DL(3)/Ny(15)/DL(3)/ALM(40)/PPa(40)/PP(40)

[0171] 表１において、層構成における括弧内の数値は厚み（μｍ）を意味する。また、ＰＥＴはポリエチレンテレフタレート、Ｎｙはナイロン、ＡＤは熱可塑性樹脂層、ＤＬはドライラミネート法により形成された接着剤層、ＡＬＭはアルミニウム箔、ＣＰＰは無延伸ポリプロピレン（ＣＰＰ）により形成された熱融着性樹脂層、ＰＰａは無水マレイン酸変性ポリプロピレンにより形成された接着層、ＰＰはポリプロピレンにより形成された熱融着性樹脂層、ＰＰ系はポリプロピレン系樹脂により形成された接着層を意味する。

[0172] ＜融解ピーク温度の測定＞

実施例及び比較例において、基材層としての各２軸延伸ポリエチレンテレ

フタレートフィルム層について、それぞれ、示差走査熱量計（ＤＳＣ、ティー・エイ・インスツルメント製の示差走査熱量計Ｑ２００）により、融解ピーク温度を２回測定した。具体的には、ＪＩＳ　Ｋ７１２１：２０１２（プラスチックの転移温度測定方法（ＪＩＳ　Ｋ７１２１：１９８７の追補１））の手順にて、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム層を、０℃で１０分間保持した後、１０℃／分の昇温速度で０℃から２９０℃まで昇温させて、１回目の融解ピーク温度Ｐ（℃）を測定した後、２９０℃にて１０分間保持した。次に、１０℃／分の降温速度で２９０℃から０℃まで降温させて１０分間保持した。さらに、１０℃／分の昇温速度で０℃から２９０℃まで昇温させて２回目の融解ピーク温度Ｑ（℃）を測定した。なお、窒素ガスの流量は５０ｍｌ／分とした。以上の手順によって、１回目に測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と２回目に測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差（融解ピーク温度Ｐ－融解ピーク温度Ｑ）を算出した。なお、小数点以下は四捨五入した。また、ピークが最大のものを融解ピークとした。結果を表２に示す。

[0173]　実施例１，２及び比較例２の各２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム層の融解ピーク温度は、それぞれ、各電池用包装材料の２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムとアルミニウム箔との間を、塩酸を用いて剥離し、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム層の表面を十分に水洗、室温乾燥させてから、測定を行った。また、実施例３、比較例１，３の各２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム層の融解ピーク温度は、それぞれ、各電池用包装材料の２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムと２軸延伸ナイロンフィルムとの間を、塩酸を用いて剥離し、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム層の表面を十分に水洗、室温乾燥させてから、測定を行った。

[0174] ＜２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム表面の算術平均粗さＲａの測定＞

ＪＩＳ　Ｂ　０６０１－２００１に規定された方法に準拠し、上記で得ら

れた各電池用包装材料の最表面を構成している２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（ポリエステルフィルム層）のバリア層とは反対側の表面について算術平均粗さＲａを測定した。算術平均粗さＲａの測定装置としては、Ｚｙｇｏ社製の白色干渉計ＮｅｗＶｉｅｗ７３００を用い、測定面積０．２２ｍｍ角（対物レンズ５０倍、ズームレンズ１倍）、傾き補正あり（Ｃｙｌｉｎｄｅｒ）の条件で測定を行った。当該算術平均粗さＲａは、電池用包装材料の状態で測定した。なお、測定に際して、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面を拭き取るなどの操作は行っていない。結果を表２に示す。

[0175] ＜成形によるカールの評価＞

上記で得られた電池用包装材料を裁断して、ＴＤ（Ｔｒａｎｓｖｅｒｓｅ Ｄｉｒｅｃｔｉｏｎ）１５０ｍｍ×ＭＤ（Ｍａｃｈｉｎｅ Ｄｉｒｅｃｔｉｏｎ）９０ｍｍの短冊片を作製し、これを試験サンプルとした。３１．６ｍｍ×５４．５ｍｍの矩形状の雄型（表面は、ＪＩＳ Ｂ ０６５９－１：２００２附属書１（参考） 比較用表面粗さ標準片の表２に規定される、最大高さ粗さ（Ｒｚの呼び値）が１．６μｍである。コーナーＲ２．０ｍｍ、稜線Ｒ１．０ｍｍ）とこの雄型とのクリアランスが０．３ｍｍの雌型（表面は、ＪＩＳ Ｂ ０６５９－１：２００２附属書１（参考） 比較用表面粗さ標準片の表２に規定される、最大高さ粗さ（Ｒｚの呼び値）が３．２μｍである。コーナーＲ２．０ｍｍ、稜線Ｒ１．０ｍｍ）からなる金型を用い、雄型側に熱融着性樹脂層側が位置するように雌型上に上記試験サンプルを載置し、３１．６ｍｍ（ＭＤ）×５４．５ｍｍ（ＴＤ）、成形深さ６ｍｍとなるように当該試験サンプルを０．１ＭＰａの押え圧（面圧）で押えて、冷間成形（引き込み１段成形）した。成形を行った位置の詳細は、図８に示される通りである。図８に示されるように、矩形状の成形部Ｍと電池用包装材料１０の端部Ｐとの最短距離ｄ＝７０．５ｍｍとなる位置で成形した。成形部Ｍは、金型によって凹部が形成される位置を示している。次に、成形後の電池用包装材料１０を、図９に示すようにして水平面２０におき、水平面２０から

端部Ｐまでの垂直方向ｙの距離の最大値ｔをカールしている部分の最大高さとした。成形によるカールの評価基準は、以下の通りである。結果を表２に示す。

Ａ：ｔ＝０ｍｍ以上、１０ｍｍ未満であり、カールが小さい。

Ｂ：ｔ＝１０ｍｍ以上、１５ｍｍ未満であり、カールがやや大きい。

Ｃ：ｔ＝１５ｍｍ以上、２０ｍｍ未満であり、カールが大きい。

Ｄ：ｔ＝２０ｍｍ以上であり、カールが非常に大きい。

[0176] [表2]

	１回目の融点Ｐ（℃）	２回目の融点Q（℃）	融点差Ｐ－Ｑ（℃）	成形によるカール		表面粗さ（nm）
				t（mm）	評価	
実施例１	254	240	14	7	A	65
実施例２	256	250	6	9	A	58
実施例３	256	249	7	5	A	38
比較例１	256	253	3	13	B	70
比較例２	257	256	1	15	C	66
比較例３	256	255	1	26	D	65

[0177] 表２に示される結果から明らかな通り、少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されている電池用包装材料において、基材層が、少なくとも、ポリエステルフィルム層を有しており、さらに、示差走査熱量測定により、ポリエステルフィルム層の融解ピーク温度を２回測定した場合に、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と２回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差が、５℃より大きい実施例１～３においては、電池用包装材料の成形によるカールが好適に抑制されていることが分かる。前記の成形によるカールの評価において、ｔが１０ｍｍ以上である場合、生産性が低下する虞がある。

符号の説明

[0178] １　基材層

１１　ポリエステルフィルム層

１１ａ　ポリエステルフィルム層の最外層側の表面（最表面）

１２　ポリアミドフィルム層

１３　接着剤層

２　接着剤層

３　バリア層

４　熱融着性樹脂層

５　接着層

６　表面被覆層

１０　電池用包装材料

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体から構成されており、

前記基材層は、少なくとも、ポリエステルフィルム層を有しており、

示差走査熱量測定により、前記ポリエステルフィルム層の融解ピーク温度を２回測定した場合に、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と２回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差が、５℃より大きい、電池用包装材料。

[請求項2] 前記バリア層と前記熱融着性樹脂層との間に、接着層を備えており、

前記接着層の厚みが、１０μｍ以上である、請求項１に記載の電池用包装材料。

[請求項3] ＪＩＳ　Ｂ　０６０１－２００１に規定された方法に準拠し、前記ポリエステルフィルム層の前記バリア層とは反対側の表面について測定した算術平均粗さＲａが、１０ｎｍ以上である、請求項１または２に記載の電池用包装材料。

[請求項4] 少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子が、請求項１～３のいずれかに記載の電池用包装材料により形成された包装体中に収容されている、電池。

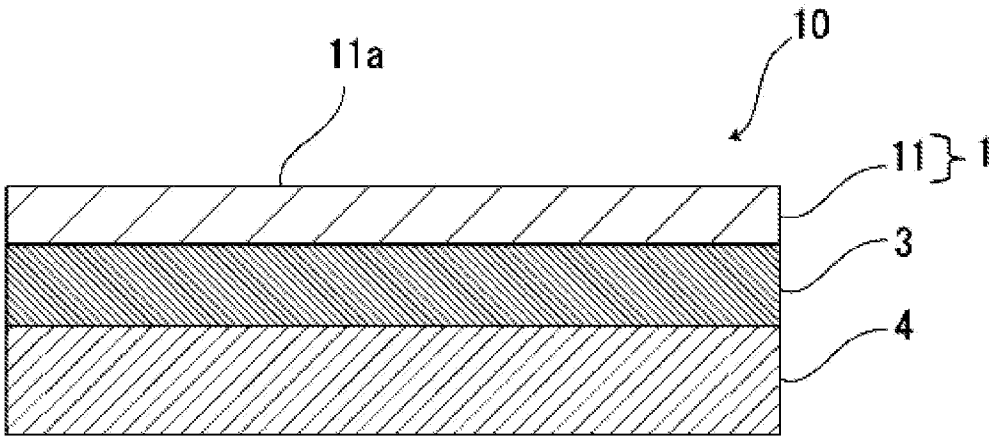
[請求項5] 少なくとも、基材層、バリア層、及び熱融着性樹脂層がこの順となるように積層して積層体を得る工程を備えており、

前記基材層として、少なくとも、ポリエステルフィルム層を有しており、かつ、示差走査熱量測定により、前記ポリエステルフィルム層の融解ピーク温度を２回測定した場合に、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と、２回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差が、５℃より大きいものを用いる、電池用包装材料の製造方法。

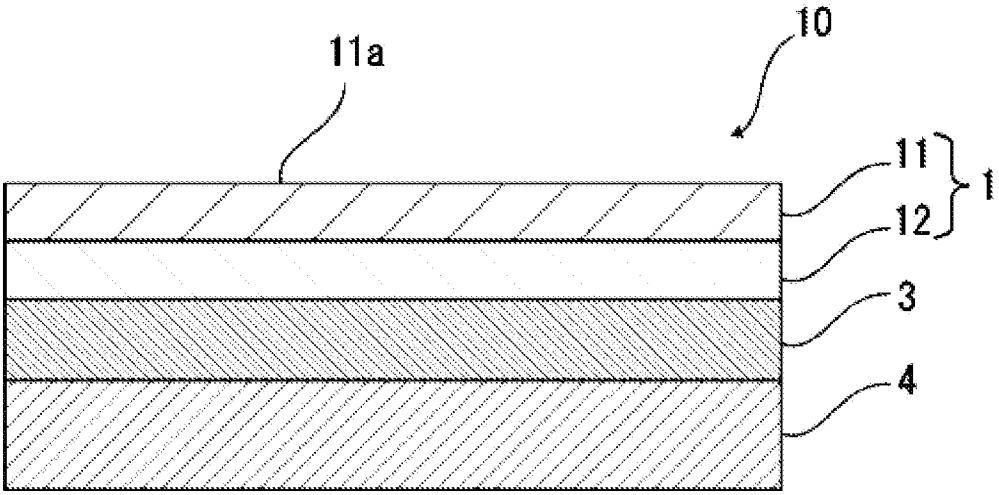
［請求項6］　電池用包装材料の基材層に使用するポリエステルフィルムであって、

示差走査熱量測定により、前記ポリエステルフィルムの融解ピーク温度を２回測定した場合に、１回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｐ（℃）と２回目の昇温において測定される融解ピーク温度Ｑ（℃）との差が、５℃より大きい、ポリエステルフィルム。

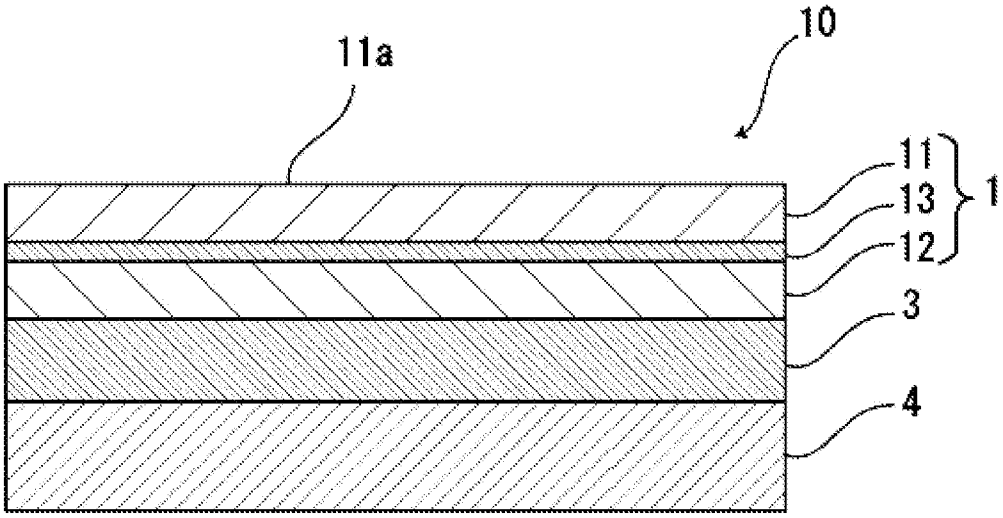
[図1]



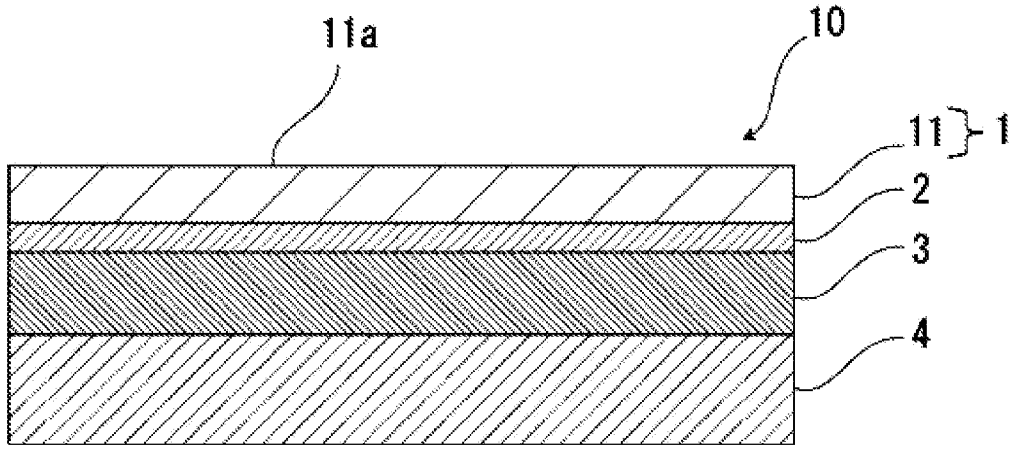
[図2]



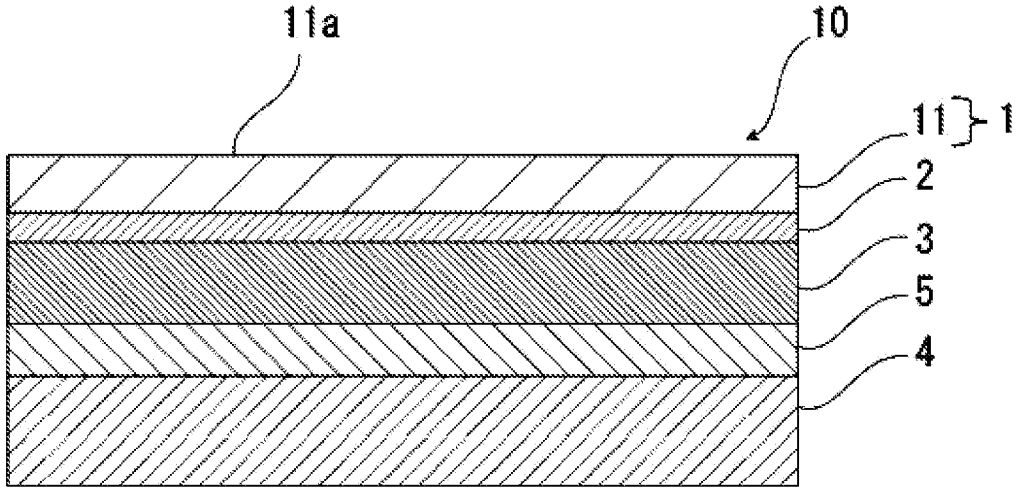
[図3]



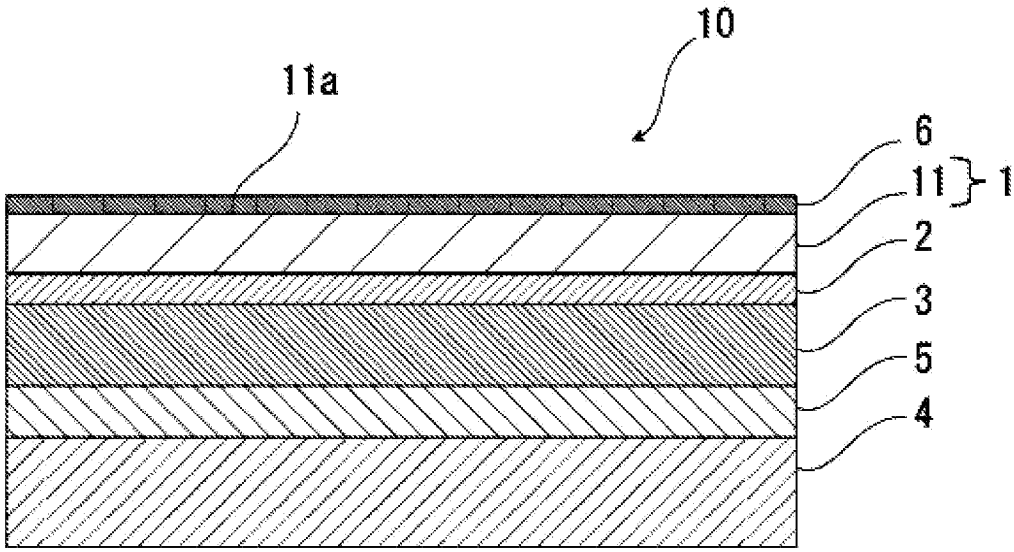
[図4]



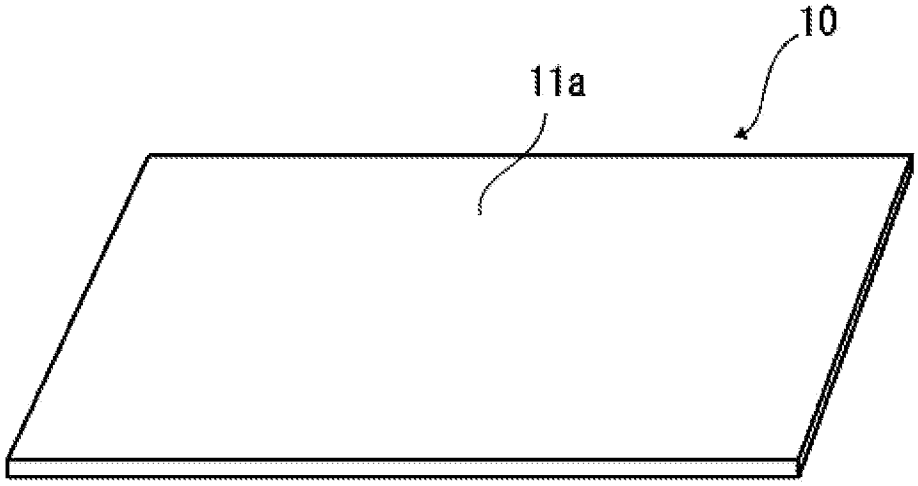
[図5]



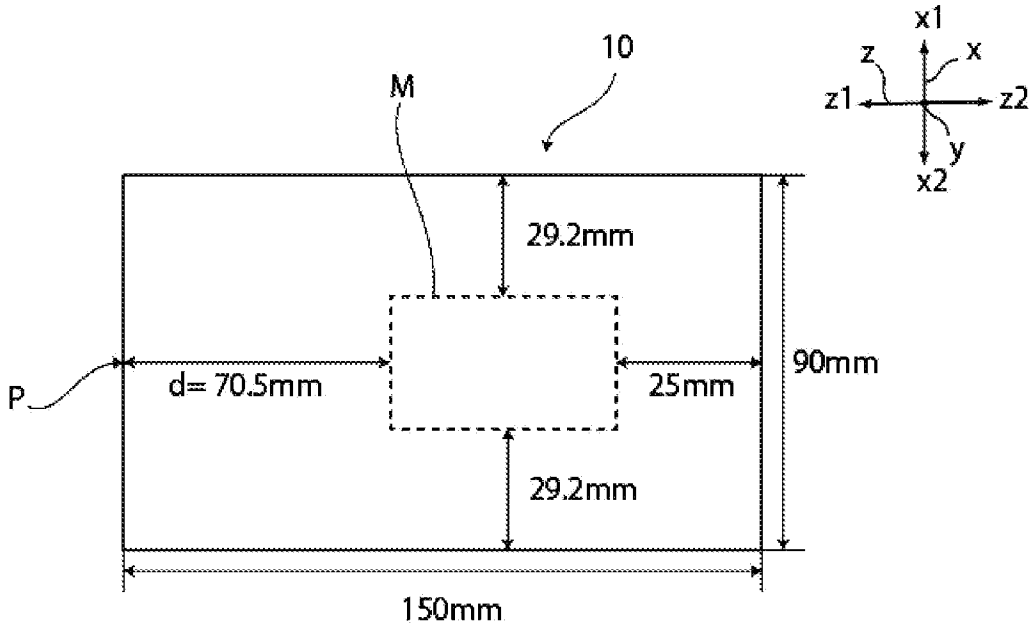
[図6]



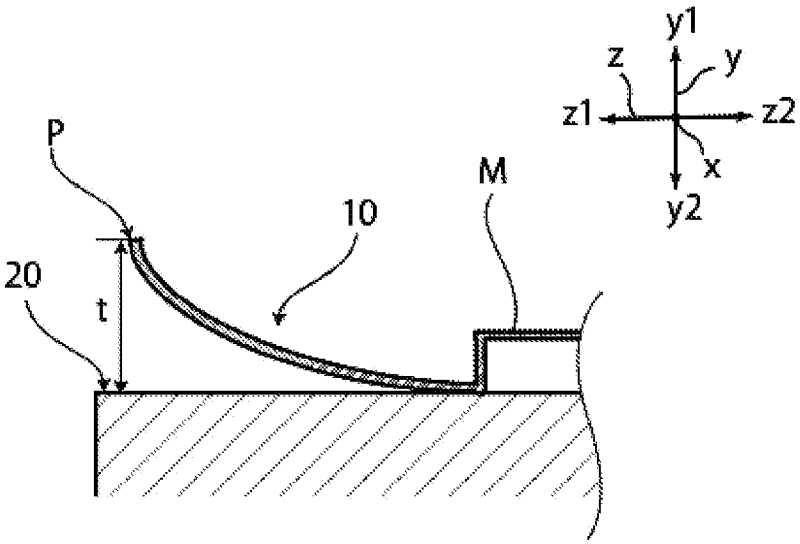
[図7]


10
11a

[図8]


10
M
x1
z
x
z1
z2
y
x2
29.2mm
P
d= 70.5mm
25mm
90mm
29.2mm
150mm

[図9]


y1
z
y
z1
z2
x
y2
P
M
10
20
t

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/015869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H01M2/02(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. H01M2/02, B32B27/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-147309 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 20 August 2015 (Family: none)	1-6
A	JP 2015-131888 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 23 July 2015 (Family: none)	1-6
A	WO 2017/209217 A1 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 07 December 2017, & CN 109314193 A & KR 10-2019-0013805 A	1-6
A	JP 2017-136833 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 10 August 2017, & WO 2017/126636 A1 & CN 108472923 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04.06.2019

Date of mailing of the international search report
18.06.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/015869

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-324055 A (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) 30 November 2006, & US 2009/0206096 A1 & WO 2006/123666 A1 & EP 1886740 A1 & KR 10-2008-0012872 A & CN 101180144 A	1-6
P, X	WO 2018/066670 A1 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 12 April 2018, paragraphs [0133], [0174], table 2, comparative examples 1-4 & CN 108701778 A	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０１５８６９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/02(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M2/02, B32B27/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2015-147309 A(東レ株式会社) 2015.08.20 (ファミリーなし)	１－６
A	JP 2015-131888 A(東レ株式会社) 2015.07.23 (ファミリーなし)	１－６

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０４．０６．２０１９	１８．０６．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９７３４
近藤　政克
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	WO 2017/209217 A1(大日本印刷株式会社) 2017.12.07 &CN 109314193 A&KR 10-2019-0013805 A	１－６
Ａ	JP 2017-136833 A(大日本印刷株式会社) 2017.08.10 &WO 2017/126636 A1&CN 108472923 A	１－６
Ａ	JP 2006-324055 A(東洋製罐株式会社) 2006.11.30 &US 2009/0206096 A1&WO 2006/123666 A1&EP 1886740 A1&KR 10-2008-0012872 A&CN 101180144 A	１－６
ＰＸ	WO 2018/066670 A1(大日本印刷株式会社) 2018.04.12,段落［０１３３］,段落［０１７４］の［表２］の比較例１－４ &CN 108701778 A	１－６