

(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
2021年1月21日(21.01.2021)



(10) 国際公開番号

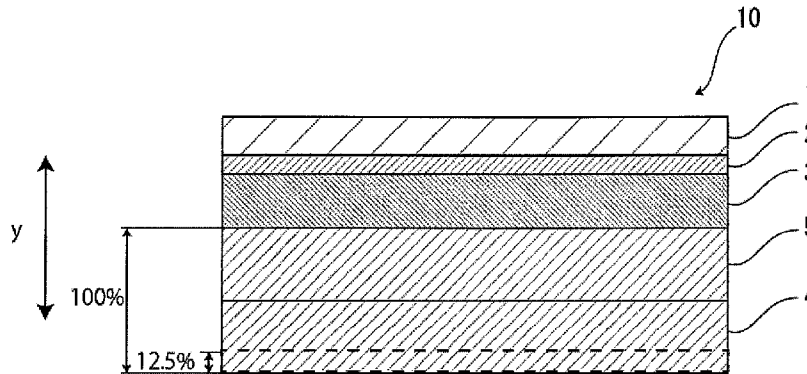
WO 2021/010457 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) *H01M 2/02* (2006.01)
H01G 11/78 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/027784
- (22) 国際出願日: 2020年7月17日(17.07.2020)
- (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 2019-131896 2019年7月17日(17.07.2019) 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: 安田 大佑 (YASUDA, Daisuke); 〒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2 1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, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: EXTERIOR MEMBER FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND ELECTRICITY STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用外装材、その製造方法、及び蓄電デバイス

[図3]



(57) Abstract: Provided is an exterior member for an electricity storage device, the member comprising a thermofusible resin layer containing polypropylene and polyethylene, wherein whitening and insulation loss caused by molding are suppressed. The exterior member for an electricity storage device is configured from a laminate comprising at least a base material layer, a barrier layer, and a thermofusible resin layer, in that order from the outer side toward the inner side. The thermofusible resin layer contains polypropylene and polyethylene. Regarding a cross-section of the thickness direction and a direction parallel to the TD of the thermofusible resin layer, a sea-island structure is observed in a cross-sectional image acquired using a scanning electron microscope. If the total thickness of layers located inward of the barrier layer is set to 100%, the cross-sectional image is acquired within a range from the surface, on the side opposite the barrier layer side, of the thermofusible resin layer to a portion that is at 12.5% of the thickness. In the cross-sectional image, the ratio of the total number of island sections, from among the island sections, that have a surface area of $0.02 \mu\text{m}^2$ or smaller to the total number of island sections in the sea-island structure is 80.0% or greater.

WO 2021/010457 A1

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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(57) 要約：ポリプロピレンとポリエチレンを含む熱融着性樹脂層を備え、成形による白化及び絶縁性の低下が抑制された蓄電デバイス用外装材を提供する。外側から内側に向けて、少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成されており、前記熱融着性樹脂層は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含んでおり、前記熱融着性樹脂層のTDに平行な方向かつ厚み方向の断面について、走査型電子顕微鏡を用いて取得した断面画像に海島構造が観察され、前記断面画像は、前記バリア層よりも内側に位置する層の合計厚みを100%とした場合に、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層側とは反対側の表面から12.5%の厚みの部分までの範囲内で取得した断面画像であり、前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が $0.02\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、80.0%以上である、蓄電デバイス用外装材。

明 細 書

発明の名称：

蓄電デバイス用外装材、その製造方法、及び蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本開示は、蓄電デバイス用外装材、その製造方法、及び蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 従来、様々なタイプの蓄電デバイスが開発されているが、あらゆる蓄電デバイスにおいて、電極や電解質などの蓄電デバイス素子を封止するために外装材が不可欠な部材になっている。従来、蓄電デバイス用外装材として金属製の外装材が多用されていた。

[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、携帯電話などの高性能化に伴い、蓄電デバイスには、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蓄電デバイス用外装材では、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蓄電デバイス用外装材として、基材層／バリア層／熱融着性樹脂層が順次積層されたフィルム状の積層体が提案されている（例えば、特許文献1を参照）。

[0005] このような蓄電デバイス用外装材においては、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蓄電デバイス素子を配し、熱融着性樹脂層を熱融着させることにより、蓄電デバイス用外装材の内部に蓄電デバイス素子が収容された蓄電デバイスが得られる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-287971号公報

特許文献2：特開2013-101778号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 前記のようなフィルム状の蓄電デバイス用外装材においては、熱融着性樹脂層を形成する材料として、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが使用されることがある。例えばポリプロピレンを熱融着性樹脂層の形成に使用する場合、加工性や柔軟性を高めるために、ポリエチレンが併用されることがある。

[0008] ところが、ポリプロピレンとポリエチレンとは相溶性が高くない。例えば、ポリプロピレンに対して少量のポリエチレンを添加し、溶融押出成形によって熱融着性樹脂層を形成すると、ポリプロピレンの海部に、ポリエチレンの島部が分散した海島構造が形成される（なお、当該海島構造を観察するには、熱融着性樹脂層の断面を四酸化ルテニウムなどで染色し、走査型電子顕微鏡を用いて断面画像を取得して観察する）。このため、蓄電デバイス用外装材を前記の冷間成形に供すると、成形時に加わる応力によって、熱融着性樹脂層のポリプロピレン部分とポリエチレン部分の界面に微細なクラックが発生し、熱融着性樹脂層の白化や、蓄電デバイス用外装材の絶縁性の低下を招くことがある。

[0009] 例えば、特許文献2には、電池用外装材の内層がポリプロピレン樹脂とポリエチレン樹脂との混合物からなるものである場合、電池用外装材の製造条件や内層の厚み、ポリプロピレン樹脂とポリエチレン樹脂との混合比などを制御して「島」の大きさおよび数を制御することで、ヒートシールされた内層同士のシール強度を制御できると記載され、海島構造の混合物においては、「島」の大きさであるポリエチレン樹脂の粒径は0.5～5 μm の範囲（すなわち、0.196～19.6 μm^2 程度）であることが好ましいと記載されている。

[0010] しかしながら、本発明者が検討したところ、特許文献2に開示されたよう

に、内層にポリプロピレンとポリエチレンを配合した従来の電池用外装材では、ポリエチレン樹脂の粒径が大きく、成形による白化及び絶縁性の低下を十分に抑制できないことを見出した。

[0011] このような状況下、本開示は、ポリプロピレンとポリエチレンを含む熱融着性樹脂層を備え、成形による白化及び絶縁性の低下が抑制された蓄電デバイス用外装材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] 本開示の発明者らは、上記のような課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、外側から内側に向けて、少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成されており、熱融着性樹脂層は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含んでおり、熱融着性樹脂層のTD (Transverse Direction) に平行な方向かつ厚み方向の断面について、走査型電子顕微鏡を用いて取得した断面画像に海島構造が観察され、断面画像において、海島構造の島部の合計個数に対する、島部のうち面積が $0.02 \mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、80.0%以上である、蓄電デバイス用外装材は、成形による白化及び絶縁性の低下が抑制されることを見出した。断面画像は、バリア層よりも内側に位置する層の合計厚みを100%とした場合に、熱融着性樹脂層のバリア層側とは反対側の表面から12.5%の厚みの部分までの範囲内で取得した断面画像である。なお、積層体に積層されている熱融着性樹脂層MDの方向、TDの方向については、一般に、後述のバリア層から判別することができる。すなわち、蓄電デバイス用外装材において、後述のバリア層については、一般に、その製造過程におけるMDとTDを判別することができる。例えば、バリア層がアルミニウム箔により構成されている場合、アルミニウム箔の圧延方向(RD: Rolling Direction)には、アルミニウム箔の表面に、いわゆる圧延痕と呼ばれる線状の筋が形成されている。圧延痕は、圧延方向に沿って伸びているため、アルミニウム箔の表面を観察することによって、アルミニウム箔の圧延方向を把握することができる。また、積層体の製造過

程においては、一般に、積層体のMDと、アルミニウム箔のRDとが一致するため、積層体のアルミニウム箔の表面を観察し、アルミニウム箔の圧延方向（RD）を特定することにより、積層体のMD（すなわち、熱融着性樹脂層のMD）を特定することができる。また、積層体のTDは、積層体のMDとは垂直方向であるため、積層体のTD（すなわち、熱融着性樹脂層のTD）についても特定することができる。

[0013] 本開示は、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、本開示は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

外側から内側に向けて、少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成されており、

前記熱融着性樹脂層は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含んでおり、

前記熱融着性樹脂層のTDに平行な方向かつ厚み方向の断面について、走査型電子顕微鏡を用いて取得した断面画像に海島構造が観察され、

前記断面画像は、前記バリア層よりも内側に位置する層の合計厚みを100%とした場合に、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層側とは反対側の表面から12.5%の厚みの部分までの範囲内で取得した断面画像であり、

前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が $0.02\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、80.0%以上である、蓄電デバイス用外装材。

発明の効果

[0014] 本開示によれば、ポリプロピレンとポリエチレンを含む熱融着性樹脂層を備え、成形による白化及び絶縁性の低下が抑制された蓄電デバイス用外装材を提供することができる。また、本開示によれば、蓄電デバイス用外装材の製造方法、及び蓄電デバイスを提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本開示の蓄電デバイス用外装材の断面構造の一例を示す模式図である。

[図2]本開示の蓄電デバイス用外装材の断面構造の一例を示す模式図である。

[図3]本開示の蓄電デバイス用外装材の断面構造の一例を示す模式図である。

[図4]本開示の蓄電デバイス用外装材の断面構造の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

- [0016] 本開示の蓄電デバイス用外装材は、外側から内側に向けて、少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成されており、熱融着性樹脂層は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含んでおり、熱融着性樹脂層のTDに平行な方向かつ厚み方向の断面について、走査型電子顕微鏡を用いて取得した断面画像に海島構造が観察され、断面画像は、バリア層よりも内側に位置する層の合計厚みを100%とした場合に、熱融着性樹脂層のバリア層側とは反対側の表面から12.5%の厚みの部分までの範囲内で取得した断面画像であり、断面画像において、海島構造の島部の合計個数に対する、島部のうち面積が $0.02\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、80.0%以上であることを特徴とする。本開示の蓄電デバイス用外装材によれば、当該構成を備えていることにより、成形による白化及び絶縁性の低下が抑制されている。
- [0017] 以下、本開示の蓄電デバイス用外装材について詳述する。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. 蓄電デバイス用外装材の積層構造
- 本開示の蓄電デバイス用外装材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ている。蓄電デバイス用外装材10において、基材層1が最外層側になり、熱融着性樹脂層4是最内層になる。蓄電デバイス用外装材10と蓄電デバイス素子を用いて蓄電デバイスを組み立てる際に、蓄電デバイス用外装材10の熱融着性樹脂層4同士を対向させた状態で、周縁部を熱融着させることによって形成された空間に、蓄電デバイス素子が収容される。
- [0019] 蓄電デバイス用外装材10は、例えば図2から図4に示すように、基材層1とバリア層3との間に、これらの層間の接着性を高めることなどを目的として、必要に応じて接着剤層2を有していてもよい。また、例えば図3及び

図4に示すように、バリア層3と熱融着性樹脂層4との間に、これらの層間の接着性を高めることなどを目的として、必要に応じて接着層5を有していてもよい。また、図4に示すように、基材層1の外側（熱融着性樹脂層4側とは反対側）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。

[0020] 蓄電デバイス用外装材10を構成する積層体の厚みとしては、特に制限されないが、コスト削減、エネルギー密度向上等の観点からは、好ましくは約180 μm 以下、約155 μm 以下、約120 μm 以下が挙げられる。また、蓄電デバイス用外装材10を構成する積層体の厚みとしては、蓄電デバイス素子を保護するという蓄電デバイス用外装材の機能を維持する観点からは、好ましくは約35 μm 以上、約45 μm 以上、約60 μm 以上が挙げられる。また、蓄電デバイス用外装材10を構成する積層体の厚みの好ましい範囲については、例えば、35～180 μm 程度、35～155 μm 程度、35～120 μm 程度、45～180 μm 程度、45～155 μm 程度、45～120 μm 程度、60～180 μm 程度、60～155 μm 程度、60～120 μm 程度が挙げられ、特に60～155 μm 程度が好ましい。

[0021] 蓄電デバイス用外装材10において、蓄電デバイス用外装材10を構成する積層体の厚み（総厚み）に対する、基材層1、必要に応じて設けられる接着剤層2、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、必要に応じて設けられる表面被覆層6の合計厚みの割合は、好ましくは90%以上であり、より好ましくは95%以上であり、さらに好ましくは98%以上である。具体例としては、本開示の蓄電デバイス用外装材10が、基材層1、接着剤層2、バリア層3、接着層5、及び熱融着性樹脂層4を含む場合、蓄電デバイス用外装材10を構成する積層体の厚み（総厚み）に対する、これら各層の合計厚みの割合は、好ましくは90%以上であり、より好ましくは95%以上であり、さらに好ましくは98%以上である。

[0022] 2. 蓄電デバイス用外装材を形成する各層

[基材層1]

本開示において、基材層1は、蓄電デバイス用外装材の基材としての機能を発揮させることなどを目的として設けられる層である。基材層1は、蓄電デバイス用外装材の外層側に位置する。

[0023] 基材層1を形成する素材については、基材としての機能、すなわち少なくとも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ない。基材層1は、例えば樹脂を用いて形成することができ、樹脂には後述の添加剤が含まれていてもよい。

[0024] 基材層1が樹脂により形成されている場合、基材層1は、例えば、樹脂により形成された樹脂フィルムであってもよいし、樹脂を塗布して形成したものであってもよい。樹脂フィルムは、未延伸フィルムであってもよいし、延伸フィルムであってもよい。延伸フィルムとしては、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルムが挙げられ、二軸延伸フィルムが好ましい。二軸延伸フィルムを形成する延伸方法としては、例えば、逐次二軸延伸法、インフレーション法、同時二軸延伸法等が挙げられる。樹脂を塗布する方法としては、ロールコーティング法、グラビアコーティング法、押出コーティング法などがあげられる。

[0025] 基材層1を形成する樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン、珪素樹脂、フェノール樹脂などの樹脂や、これらの樹脂の変性物が挙げられる。また、基材層1を形成する樹脂は、これらの樹脂の共重合物であってもよいし、共重合物の変性物であってもよい。さらに、これらの樹脂の混合物であってもよい。

[0026] 基材層1を形成する樹脂としては、これらの中でも、好ましくはポリエステル、ポリアミドが挙げられる。

[0027] 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、共重合ポリエステル等が挙げられる。また、共重合ポリエステルとしては、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等が挙げられる。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／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。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で使用してもよい。

[0028] また、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で使用してもよい。

[0029] 基材層1は、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、及びポリオレフィンフィルムのうち少なくとも1つを含むことが好ましく、延伸ポリエステルフィルム、及び延伸ポリアミドフィルム、及び延伸ポリオレフィンフィ

ルムのうち少なくとも1つを含むことが好ましく、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム、延伸ナイロンフィルム、延伸ポリプロピレンフィルムのうち少なくとも1つを含むことがさらに好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ナイロンフィルム、二軸延伸ポリプロピレンフィルムのうち少なくとも1つを含むことがさらに好ましい。

[0030] 基材層1は、単層であってもよいし、2層以上により構成されていてもよい。基材層1が2層以上により構成されている場合、基材層1は、樹脂フィルムを接着剤などで積層させた積層体であってもよいし、樹脂を共押しして2層以上とした樹脂フィルムの積層体であってもよい。また、樹脂を共押しして2層以上とした樹脂フィルムの積層体を、未延伸のまま基材層1としてもよいし、一軸延伸または二軸延伸して基材層1としてもよい。

[0031] 基材層1において、2層以上の樹脂フィルムの積層体の具体例としては、ポリエステルフィルムとナイロンフィルムとの積層体、2層以上のナイロンフィルムの積層体、2層以上のポリエステルフィルムの積層体などが挙げられ、好ましくは、延伸ナイロンフィルムと延伸ポリエステルフィルムとの積層体、2層以上の延伸ナイロンフィルムの積層体、2層以上の延伸ポリエステルフィルムの積層体が好ましい。例えば、基材層1が2層の樹脂フィルムの積層体である場合、ポリエステル樹脂フィルムとポリエステル樹脂フィルムの積層体、ポリアミド樹脂フィルムとポリアミド樹脂フィルムの積層体、またはポリエステル樹脂フィルムとポリアミド樹脂フィルムの積層体が好ましく、ポリエチレンテレフタレートフィルムとポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体、ナイロンフィルムとナイロンフィルムの積層体、または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の積層体がより好ましい。また、ポリエステル樹脂は、例えば電解液が表面に付着した際に変色し難いことなどから、基材層1が2層以上の樹脂フィルムの積層体である場合、ポリエステル樹脂フィルムが基材層1の最外層に位置することが好ま

しい。

[0032] 基材層1が、2層以上の樹脂フィルムの積層体である場合、2層以上の樹脂フィルムは、接着剤を介して積層させてもよい。好ましい接着剤については、後述の接着剤層2で例示する接着剤と同様のものが挙げられる。なお、2層以上の樹脂フィルムを積層させる方法としては、特に制限されず、公知方法が採用でき、例えばドライラミネート法、サンドイッチラミネート法、押出ラミネート法、サーマルラミネート法などが挙げられ、好ましくはドライラミネート法が挙げられる。ドライラミネート法により積層させる場合には、接着剤としてポリウレタン接着剤を用いることが好ましい。このとき、接着剤の厚みとしては、例えば2～5 μm程度が挙げられる。また、樹脂フィルムにアンカーコート層を形成し積層させても良い。アンカーコート層は、後述の接着剤層2で例示する接着剤と同様のものがあげられる。このとき、アンカーコート層の厚みとしては、例えば0.01から1.0 μm程度が挙げられる。

[0033] また、基材層1の表面及び内部の少なくとも一方には、滑剤、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、耐電防止剤等の添加剤が存在していてもよい。添加剤は、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。

[0034] 本開示において、蓄電デバイス用外装材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。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。アミド系滑剤の具体例としては、例えば、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、脂肪酸エステルアミド、芳香族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使用してもよい。

[0035] 基材層1の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、好ましくは約3 mg/m²以上、より好ましくは4~15 mg/m²程度、さらに好ましくは5~14 mg/m²程度が挙げられる。

[0036] 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。

[0037] 基材層1の厚みについては、基材としての機能を発揮すれば特に制限されないが、例えば、3~50 μm程度、好ましくは10~35 μm程度が挙げられる。基材層1が、2層以上の樹脂フィルムの積層体である場合、各層を

構成している樹脂フィルムの厚みとしては、それぞれ、好ましくは2～25 μm 程度が挙げられる。

[0038] [接着剤層2]

本開示の蓄電デバイス用外装材において、接着剤層2は、基材層1とバリア層3との接着性を高めることを目的として、必要に応じて、これらの間に設けられる層である。

[0039] 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限定されないが、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。また、2液硬化型接着剤（2液性接着剤）であってもよく、1液硬化型接着剤（1液性接着剤）であってもよく、硬化反応を伴わない樹脂でもよい。また、接着剤層2は単層であってもよいし、多層であってもよい。

[0040] 接着剤に含まれ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；ポリエーテル；ポリウレタン；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；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；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；ポリ酢酸ビニル；セルロース；（メタ）アクリル樹脂；ポリイミド；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、スチレンーブタジエンゴム等のゴム；シリコーン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接着剤が挙げられる。また、これらの接着成分となる樹脂は適切な硬化剤を併用して接着強度を高めることができる。前記硬化剤は、接着成分の持つ官能基に応じて、ポリイソシアネート、多官能エポキシ樹脂、オキサゾリン基含有ポリマー、ポリアミン樹脂、酸無水物などから適切なものを選択する。

- [0041] ポリウレタン接着剤としては、例えば、ポリオール化合物を含有する主剤と、イソシアネート化合物を含有する硬化剤とを含むポリウレタン接着剤が挙げられる。好ましくはポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびアクリルポリオール等のポリオールを主剤として、芳香族系又は脂肪族系のポリイソシアネートを硬化剤とした二液硬化型のポリウレタン接着剤が挙げられる。また、ポリオール化合物としては、繰り返し単位の末端の水酸基に加えて、側鎖にも水酸基を有するポリエステルポリオールを用いることが好ましい。接着剤層2がポリウレタン接着剤により形成されていることで蓄電デバイス用外装材に優れた電解液耐性が付与され、側面に電解液が付着しても基材層1が剥がれることが抑制される。
- [0042] また、接着剤層2は、接着性を阻害しない限り他成分の添加が許容され、着色剤や熱可塑性エラストマー、粘着付与剤、フィラーなどを含有してもよい。接着剤層2が着色剤を含んでいることにより、蓄電デバイス用外装材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。
- [0043] 顔料の種類は、接着剤層2の接着性を損なわない範囲であれば、特に限定されない。有機顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノ系、ジオキサジン系、インジゴチオインジゴ系、ペリノン-ペリレン系、イソインドレニン系、ベンズイミダゾロン系等の顔料が挙げられ、無機顔料としては、カーボンブラック系、酸化チタン系、カドミウム系、鉛系、酸化クロム系、鉄系等の顔料が挙げられ、その他に、マイカ（雲母）の微粉末、魚鱗箔等が挙げられる。
- [0044] 着色剤の中でも、例えば蓄電デバイス用外装材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。
- [0045] 顔料の平均粒子径としては、特に制限されず、例えば、0.05~5 μ m程度、好ましくは0.08~2 μ m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。

[0046] 接着剤層 2 における顔料の含有量としては、蓄電デバイス用外装材が着色されれば特に制限されず、例えば 5～60 質量%程度、好ましくは 10～40 質量%が挙げられる。

[0047] 接着剤層 2 の厚みは、基材層 1 とバリア層 3 とを接着できれば、特に制限されないが、例えば、約 1 μm 以上、約 2 μm 以上である。また、接着剤層 2 の厚みは、例えば、約 10 μm 以下、約 5 μm 以下である。接着剤層 2 の厚みの好ましい範囲については、1～10 μm 程度、1～5 μm 程度、2～10 μm 程度、2～5 μm 程度が挙げられる。

[0048] [着色層]

着色層は、基材層 1 とバリア層 3 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）。接着剤層 2 を有する場合には、基材層 1 と接着剤層 2 との間、接着剤層 2 とバリア層 3 との間に着色層を設けてもよい。また、基材層 1 の外側に着色層を設けてもよい。着色層を設けることにより、蓄電デバイス用外装材を着色することができる。

[0049] 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。

[0050] 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一のものが例示される。

[0051] [バリア層 3]

蓄電デバイス用外装材において、バリア層 3 は、少なくとも水分の浸入を抑止する層である。

[0052] バリア層 3 としては、例えば、バリア性を有する金属箔、蒸着膜、樹脂層などが挙げられる。蒸着膜としては金属蒸着膜、無機酸化物蒸着膜、炭素含有無機酸化物蒸着膜などが挙げられ、樹脂層としてはポリ塩化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン (CTFE) を主成分としたポリマー類やテト

ラフルオロエチレン（TFE）を主成分としたポリマー類やフルオロアルキル基を有するポリマー、およびフルオロアルキル単位を主成分としたポリマー類などのフッ素含有樹脂、エチレンビニルアルコール共重合体などが挙げられる。また、バリア層3としては、これらの蒸着膜及び樹脂層の少なくとも1層を設けた樹脂フィルムなども挙げられる。バリア層3は、複数層設けてもよい。バリア層3は、金属材料により構成された層を含むことが好ましい。バリア層3を構成する金属材料としては、具体的には、アルミニウム合金、ステンレス鋼、チタン鋼、鋼板などが挙げられ、金属箔として用いる場合は、アルミニウム合金箔及びステンレス鋼箔の少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0053] アルミニウム合金箔は、蓄電デバイス用外装材の成形性を向上させる観点から、例えば、焼きなまし処理済みのアルミニウム合金などにより構成された軟質アルミニウム合金箔であることがより好ましく、より成形性を向上させる観点から、鉄を含むアルミニウム合金箔であることが好ましい。鉄を含むアルミニウム合金箔（100質量%）において、鉄の含有量は、0.1～9.0質量%であることが好ましく、0.5～2.0質量%であることがより好ましい。鉄の含有量が0.1質量%以上であることにより、より優れた成形性を有する蓄電デバイス用外装材を得ることができる。鉄の含有量が9.0質量%以下であることにより、より柔軟性に優れた蓄電デバイス用外装材を得ることができる。軟質アルミニウム合金箔としては、例えば、JIS H4160:1994 A8021H-O、JIS H4160:1994 A8079H-O、JIS H4000:2014 A8021P-O、又はJIS H4000:2014 A8079P-Oで規定される組成を備えるアルミニウム合金箔が挙げられる。また必要に応じて、ケイ素、マグネシウム、銅、マンガンなどが添加されていてもよい。また軟質化は焼鈍処理などで行うことができる。

[0054] また、ステンレス鋼箔としては、オーステナイト系、フェライト系、オーステナイト・フェライト系、マルテンサイト系、析出硬化系のステンレス鋼

箔などが挙げられる。さらに成形性に優れた蓄電デバイス用外装材を提供する観点から、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。

[0055] 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。

[0056] バリア層3の厚みは、金属箔の場合、少なくとも水分の浸入を抑止するバリア層としての機能を発揮すればよく、例えば9~200 μm 程度が挙げられる。バリア層3の厚みは、好ましくは約85 μm 以下、より好ましくは約50 μm 以下、さらに好ましくは約40 μm 以下、特に好ましくは約35 μm 以下である。また、バリア層3の厚みは、好ましくは約10 μm 以上、さらに好ましくは約20 μm 以上、より好ましくは約25 μm 以上である。当該厚みの好ましい範囲としては、10~85 μm 程度、10~50 μm 程度、10~40 μm 程度、10~35 μm 程度、20~85 μm 程度、20~50 μm 程度、20~40 μm 程度、20~35 μm 程度、25~85 μm 程度、25~50 μm 程度、25~40 μm 程度、25~35 μm 程度が挙げられる。バリア層3がアルミニウム合金箔により構成されている場合、上述した範囲が特に好ましい。また、特に、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、ステンレス鋼箔の厚みとしては、好ましくは約60 μm 以下、より好ましくは約50 μm 以下、さらに好ましくは約40 μm 以下、さらに好ましくは約30 μm 以下、特に好ましくは約25 μm 以下が挙げられる。また、ステンレス鋼箔の厚みとしては、好ましくは約10 μm 以上、より好ましくは約15 μm 以上が挙げられる。また、ステンレス鋼箔の厚みの好ましい厚みの範囲としては、10~60 μm 程度、10~50 μm 程度、10~40 μm 程度、10~30 μm 程度、10~25 μm 程度、15~60 μm 程度、15~50 μm 程度、15~40 μm 程度、15~30 μm 程度、15~25 μm 程度が挙げられる。

[0057] また、バリア層3が金属箔の場合は、溶解や腐食の防止などのために、少

なくとも基材層と反対側の面に耐腐食性皮膜を備えていることが好ましい。バリア層3は、耐腐食性皮膜を両面に備えていてもよい。ここで、耐腐食性皮膜とは、例えば、ベーマイト処理などの熱水変成処理、化成処理、陽極酸化処理、ニッケルやクロムなどのメッキ処理、コーティング剤を塗工する腐食防止処理をバリア層の表面に行い、バリア層に耐腐食性を備えさせる薄膜をいう。耐腐食性皮膜を形成する処理としては、1種類を行ってもよいし、2種類以上を組み合わせて行ってもよい。また、1層だけではなく多層化することもできる。さらに、これらの処理のうち、熱水変成処理及び陽極酸化処理は、処理剤によって金属箔表面を溶解させ、耐腐食性に優れる金属化合物を形成させる処理である。なお、これらの処理は、化成処理の定義に含まれる場合もある。また、バリア層3が耐腐食性皮膜を備えている場合、耐腐食性皮膜を含めてバリア層3とする。

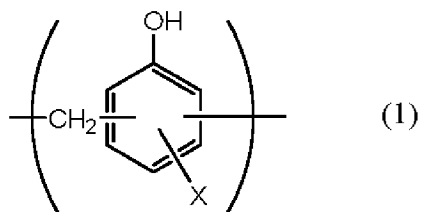
[0058] 耐腐食性皮膜は、蓄電デバイス用外装材の成形時において、バリア層（例えば、アルミニウム合金箔）と基材層との間のデラミネーション防止、電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、バリア層表面の溶解、腐食、特にバリア層がアルミニウム合金箔である場合にバリア層表面に存在する酸化アルミニウムが溶解、腐食することを防止し、かつ、バリア層表面の接着性（濡れ性）を向上させ、ヒートシール時の基材層とバリア層とのデラミネーション防止、成形時の基材層とバリア層とのデラミネーション防止の効果を示す。

[0059] 化成処理によって形成される耐腐食性皮膜としては、種々のものが知られており、主には、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、及び希土類酸化物のうち少なくとも1種を含む耐腐食性皮膜などが挙げられる。リン酸塩、クロム酸塩を用いた化成処理としては、例えば、クロム酸クロメート処理、リン酸クロメート処理、リン酸-クロム酸塩処理、クロム酸塩処理などが挙げられ、これらの処理に用いるクロム化合物としては、例えば、硝酸クロム、フッ化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、蔞酸クロム、重リン酸クロム、クロム酸アセチルアセテート、塩化クロム、硫酸カリ

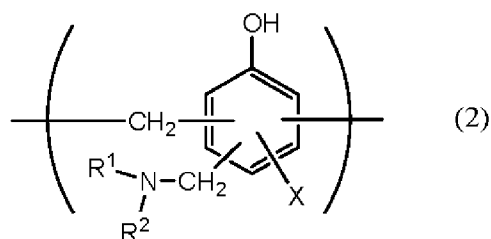
ウムクロムなどが挙げられる。また、これらの処理に用いるリン化合物としては、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、ポリリン酸などが挙げられる。また、クロメート処理としてはエッチングクロメート処理、電解クロメート処理、塗布型クロメート処理などが挙げられ、塗布型クロメート処理が好ましい。この塗布型クロメート処理は、バリア層（例えばアルミニウム合金箔）の少なくとも内層側の面を、まず、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法、酸活性化法等の周知の処理方法で脱脂処理を行い、その後、脱脂処理面にリン酸Cr（クロム）塩、リン酸Ti（チタン）塩、リン酸Zr（ジルコニウム）塩、リン酸Zn（亜鉛）塩などのリン酸金属塩及びこれらの金属塩の混合体を主成分とする処理液、または、リン酸非金属塩及びこれらの非金属塩の混合体を主成分とする処理液、あるいは、これらと合成樹脂などとの混合物からなる処理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し、乾燥する処理である。処理液は例えば、水、アルコール系溶剤、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤など各種溶媒を用いることができ、水が好ましい。また、このとき用いる樹脂成分としては、フェノール系樹脂やアクリル系樹脂などの高分子などが挙げられ、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。アクリル系樹脂は、ポリアクリル酸、アクリル酸メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸マレイン酸共重合体、アクリル酸スチレン共重合体、またはこれらのナトリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩等の誘導体であることが好ましい。特にポリアクリル酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩、又はアミン塩等のポリアクリル酸の誘導体が好ましい。本開示において、ポリアクリル酸とは、アクリル酸の重合体を意味している。また、アクリル系樹脂は、アクリル酸とジカルボン酸又はジカルボン酸無水物との共重合体であることも好ま

しく、アクリル酸とジカルボン酸又はジカルボン酸無水物との共重合体のアンモニウム塩、ナトリウム塩、又はアミン塩であることも好ましい。アクリル系樹脂は、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。

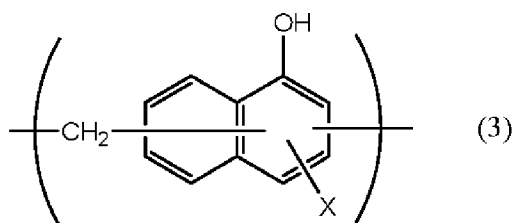
[0060] [化1]



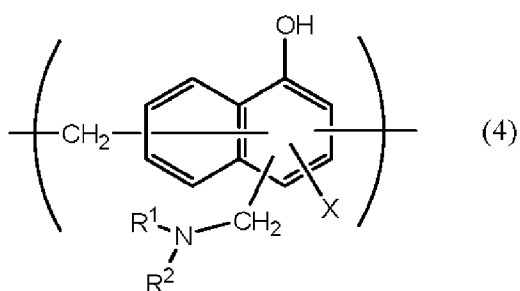
[0061] [化2]



[0062] [化3]



[0063] [化4]



[0064] 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、R¹及びR²

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、R¹及びR²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、R¹及びR²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、R¹及びR²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、500～100万程度であることが好ましく、1000～2万程度であることがより好ましい。アミノ化フェノール重合体は、例えば、フェノール化合物又はナフトール化合物とホルムアルデヒドとを重縮合して上記一般式(1)又は一般式(3)で表される繰り返し単位からなる重合体を製造し、次いでホルムアルデヒド及びアミン(R¹R²NH)を用いて官能基(-CH₂NR¹R²)を上記で得られた重合体に導入することにより、製造される。アミノ化フェノール重合体は、1種単独で又は2種以上混合して使用される。

[0065] 耐腐食性皮膜の他の例としては、希土類元素酸化物ゾル、アニオン性ポリマー、カチオン性ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するコーティング剤を塗工するコーティングタイプの腐食防止処理によって形成される薄膜が挙げられる。コーティング剤には、さらにリン酸またはリン酸塩、ポリマーを架橋させる架橋剤を含んでもよい。希土類元素酸化物ゾル

には、液体分散媒中に希土類元素酸化物の微粒子（例えば、平均粒径100nm以下の粒子）が分散されている。希土類元素酸化物としては、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ネオジウム、酸化ランタン等が挙げられ、密着性をより向上させる観点から酸化セリウムが好ましい。耐腐食性皮膜に含まれる希土類元素酸化物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。希土類元素酸化物ゾルの液体分散媒としては、例えば、水、アルコール系溶剤、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤など各種溶媒を用いることができ、水が好ましい。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、アミノ化フェノールなどが好ましい。また、アニオン性ポリマーとしては、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、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。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。

[0066] 耐腐食性皮膜の一例としては、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バリア層の表面に塗布し、150℃以上で焼付け処理を行うことにより形成したものが挙げられる。

[0067] 耐腐食性皮膜は、必要に応じて、さらにカチオン性ポリマー及びアニオン性ポリマーの少なくとも一方を積層した積層構造としてもよい。カチオン性ポリマー、アニオン性ポリマーとしては、上述したものが挙げられる。

[0068] なお、耐腐食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。

- [0069] 化成処理においてバリア層3の表面に形成させる耐腐食性皮膜の量については、特に制限されないが、例えば、塗布型クロメート処理を行う場合であれば、バリア層3の表面1 m²当たり、クロム酸化合物がクロム換算で例えば0.5～50 mg程度、好ましくは1.0～40 mg程度、リン化合物がリン換算で例えば0.5～50 mg程度、好ましくは1.0～40 mg程度、及びアミノ化フェノール重合体が例えば1.0～200 mg程度、好ましくは5.0～150 mg程度の割合で含有されていることが望ましい。
- [0070] 耐腐食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、バリア層や熱融着性樹脂層との密着力の観点から、好ましくは1 nm～20 μm程度、より好ましくは1 nm～100 nm程度、さらに好ましくは1 nm～50 nm程度が挙げられる。なお、耐腐食性皮膜の厚みは、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。飛行時間型2次イオン質量分析法を用いた耐腐食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、Ce₂PO₄⁺、CePO₄⁻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、CrPO₂⁺、CrPO₄⁻などの少なくとも1種）に由来するピークが検出される。
- [0071] 化成処理は、耐腐食性皮膜の形成に使用され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、バリア層の表面に塗布した後に、バリア層の温度が70～200℃程度になるように加熱することにより行われる。また、バリア層に化成処理を施す前に、予めバリア層を、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。また、脱脂処理にフッ素含有化合物を無機酸で溶解させた酸脱脂剤を用いることで、金属箔の脱脂効果だけでなく不動態である金属のフッ化物を形成させることが可能であり、このような場合には脱脂処理だけを行ってもよい。

[0072] [熱融着性樹脂層 4]

本開示の蓄電デバイス用外装材において、熱融着性樹脂層 4 は、最内層に該当し、蓄電デバイスの組み立て時に熱融着性樹脂層同士が熱融着して蓄電デバイス素子を密封する機能を発揮する層（シーラント層）である。

[0073] 熱融着性樹脂層 4 は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含んでいる。本開示の蓄電デバイス用外装材においては、熱融着性樹脂層 4 の T D に平行な方向かつ厚み方向 y の断面について、走査型電子顕微鏡を用いて取得した断面画像に海島構造が観察される。断面画像は、例えば図 3 の模式図に示すように、バリア層 3 よりも内側に位置する層の合計厚みを 100%とした場合に、熱融着性樹脂層 4 のバリア層 3 側とは反対側の表面から 12.5%の厚みの部分までの範囲内（図 3 の破線で囲まれた領域）で取得した断面画像である。熱融着性樹脂層 4 のバリア層 3 側とは反対側の表面が、厚み 0%となる。具体例で説明すると、例えば後述の実施例 1, 2 のように、基材層（接着剤を含めて厚さ 30 μm ）／接着剤層（3 μm ）／バリア層（40 μm ）／接着層（40 μm ）／熱融着性樹脂層（40 μm ）が順に積層された蓄電デバイス用外装材であれば、バリア層 3 よりも内側に位置する層は、接着層（40 μm ）及び熱融着性樹脂層（40 μm ）であり、これらの合計厚み 80 μm を 100%とする。また、熱融着性樹脂層 4 のバリア層 3 側とは反対側の表面の位置とは、すなわち蓄電デバイス用外装材 10 の内側の表面（内面）であり、この位置の厚みを 0%とする。そして、当該表面（厚み 0%）から厚み 12.5%の位置（すなわち、合計 80 μm を 100%として、厚み 12.5%の位置は、熱融着性樹脂層 4 のバリア層 3 側とは反対側の表面からバリア層 3 側に向かって厚みが 10 μm の位置）までの範囲内で、走査型電子顕微鏡を用いて断面画像を取得する。

[0074] 断面画像に海島構造が観察されるとは、断面画像に海の部分（海部）と島の部分（島部）とが観察されることをいう。前述の通り、ポリプロピレンに対して少量のポリエチレンを添加し、溶融押出成形によって熱融着性樹脂層を形成すると、ポリプロピレンの海部に、ポリエチレンの島部が分散した海

島構造が形成される。なお、当該海島構造を観察するには、後述の通り、熱融着性樹脂層の断面を四酸化ルテニウムなどで染色し、走査型電子顕微鏡を用いて断面画像を取得して観察する。

[0075] 本開示の蓄電デバイス用外装材においては、熱融着性樹脂層4の断面画像において、海島構造の島部の合計個数に対する、島部のうち面積 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が80.0%以上である。本発明の蓄電デバイス用外装材は、このような特徴を備えていることにより、蓄電デバイス用外装材の冷間成形による熱融着性樹脂層の白化や、蓄電デバイス用外装材の絶縁性の低下が抑制されている。すなわち、本開示の蓄電デバイス用外装材においては、ポリプロピレン及びポリエチレンを含む熱融着性樹脂層4において、全ての島部のうち、面積 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下という非常に微細な島部を占める割合が高く設定されていることにより、熱融着性樹脂層のポリプロピレン部分とポリエチレン部分の界面に微細なクラックが発生することが効果的に抑制され、結果として、蓄電デバイス用外装材の冷間成形による熱融着性樹脂層4の白化や、蓄電デバイス用外装材の絶縁性の低下が抑制されていると考えられる。

[0076] 熱融着性樹脂層4の断面画像において、海島構造の島部の合計個数に対する、島部のうち面積 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合（ $0.02\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数／全ての島部の合計個数）は、80.0%以上であればよいが、前述の白化及び絶縁性の低下をより一層効果的に抑制する観点からは、好ましくは90.0%以上、より好ましくは95.0%以上が挙げられる。なお、当該合計個数の割合については、例えば、100.0%以下、99.0%以下、98.0%以下である。当該合計個数の割合の好ましい範囲としては、例えば80.0～100.0%程度、80.0～99.0%程度、80.0～98.0%程度、90.0～100.0%程度、90.0～99.0%程度、90.0～98.0%程度、95.0～100.0%程度、95.0～99.0%程度、95.0～98.0%程度が挙げられる。

[0077] また、前述の白化及び絶縁性の低下をより一層効果的に抑制する観点から

、熱融着性樹脂層4の断面画像において、海島構造の島部の合計個数に対する、島部のうち面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合（ $0.01\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数／全ての島部の合計個数）は、好ましくは50.0%以上、より好ましくは55.0%以上、さらに好ましくは60.0%以上である。なお、当該合計個数の割合は、例えば、80.0%以下、75.0%以下、70.0%以下などである。当該合計個数の割合の好ましい範囲としては、例えば50.0～80.0%程度、50.0～75.0%程度、50.0～70.0%程度、55.0～80.0%程度、55.0～75.0%程度、55.0～70.0%程度、60.0～80.0%程度、60.0～75.0%程度、60.0～70.0%程度が挙げられる。

[0078] また、前述の白化及び絶縁性の低下をより一層効果的に抑制する観点から、熱融着性樹脂層4の断面画像において、海島構造の島部の合計個数に対する、島部のうち面積が $0.03\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合（ $0.03\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数／全ての島部の合計個数）は、好ましくは90.0%以上、より好ましくは95.0%以上、さらに好ましくは97.0%以上である。なお、当該合計個数の割合は、例えば、100.0%以下、99.0%以下、98.0%以下などである。当該合計個数の割合の好ましい範囲としては、例えば90.0～100.0%程度、90.0～99.0%程度、90.0～98.0%程度、95.0～100.0%程度、95.0～99.0%程度、95.0～98.0%程度、97.0～100.0%程度、97.0～99.0%程度、97.0～98.0%程度が挙げられる。

[0079] また、前述の白化及び絶縁性の低下をより一層効果的に抑制する観点から、熱融着性樹脂層4の断面画像において、海島構造の島部の合計個数に対する、島部のうち面積が $0.30\mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数の割合（ $0.30\mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数／全ての島部の合計個数）は、好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.1%以下である。なお、当該合計個数の割合は、例えば、0.0%以上である。

[0080] さらに、前述の白化及び絶縁性の低下をより一層効果的に抑制する観点か

ら、熱融着性樹脂層4の断面画像において、海島構造の島部の合計個数に対する、島部のうち面積が $0.15\mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数の割合（ $0.15\mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数／全ての島部の合計個数）は、好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.1%以下である。なお、当該合計個数の割合は、例えば、0.0%以上である。

[0081] また、前述の白化及び絶縁性の低下をより一層効果的に抑制する観点から、熱融着性樹脂層4の断面画像において、断面画像の測定範囲の面積に対する、海島構造の島部の合計面積の割合（島部の合計面積／断面画像の測定範囲の面積）は、好ましくは12.0%以下、より好ましくは5.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下が挙げられる。当該合計面積の割合については、例えば、0.1%以上などが挙げられる。当該合計面積の割合の好ましい範囲としては、例えば0.1～12.0%程度、0.1～5.0%程度、0.1～1.0%程度が挙げられる。

[0082] 前記各面積の島部の合計面積の割合については、熱融着性樹脂層4に含まれるポリプロピレンとポリエチレンの配合割合に加えて、さらに、熱融着性樹脂層4を形成する際の条件を調整することによって、前記の値とすることができ（例えば、後述のように、溶融押出成形などで熱融着性樹脂層4を形成する場合であれば、冷却ロールによる熱融着性樹脂層の冷却条件を急冷条件（例えば、溶融押出しした熱融着性樹脂層と冷却ロールの表面温度の差を 70°C 以上に設定するなど）にして、ポリプロピレン中でのポリエチレンの結晶成長を抑制するなど）。

[0083] 熱融着性樹脂層4の断面画像について、海島構造における島部の面積の割合を測定する方法は、以下の通りである。

[0084] <海島構造における島部の面積及び個数の割合の測定>

熱硬化性のエポキシ樹脂内に蓄電デバイス用外装材を包埋し硬化させる。市販品の回転式マイクロトーム（例えば、LEICA製EMUC6）と、ガラスナイフを用いてTDに平行な方向かつ厚み方向yの断面を作製し、その際、常温マイクロトームにて断面作製を行う。蓄電デバイス用外装材の熱融

着性樹脂層を、包埋樹脂ごと四酸化ルテニウムにて3時間染色する。染色すると、樹脂が膨張し断面付近では海島構造を確認できないため、膨張部分をミクロトームでトリミングする。そして、 $1\ \mu\text{m}$ から $2\ \mu\text{m}$ ほど切り進めた後の断面から、ダイヤモンドナイフを用いて採取した、厚み $100\ \text{nm}$ ほどの染色された切片を次のようにして観察する。染色された切片について、電界放出形走査型電子顕微鏡（例えば、日立ハイテクノロジーズ社製 S-4800）を用いて断面画像を取得する。なお、前記の通り、当該断面画像は、バリア層よりも内側に位置する層の合計厚みを100%とした場合に、熱融着性樹脂層のバリア層側とは反対側の表面から12.5%の厚みの部分までの範囲内で取得した断面画像である。電界放出形走査型電子顕微鏡として、例えば、日立ハイテクノロジーズ社製 S-4800を用いる場合であれば、測定条件は、加速電圧： $30\ \text{kV}$ 、エミッション電流： $10\ \mu\text{A}$ 、検出器：透過検出器、傾斜：なし（ 0° ）、観察倍率5000倍とする。次に、断面画像を二値化できる画像処理ソフト（例えば、キーエンス電子顕微鏡VHX-5000に付属する画像解析ソフト）を用い、当該断面画像について、海島構造の島部と海部とを二値化した。画像処理ソフトとして、例えば、キーエンス電子顕微鏡VHX-5000に付属する画像解析ソフトを用いる場合であれば、具体的には、画像解析ソフトの輝度（標準）の条件で計測を開始し、抽出領域（測定範囲）を矩形状（縦 $7\ \mu\text{m}$ 、横 $13\ \mu\text{m}$ ）、撮像サイズを標準（ 1600×1200 ）、傾斜角度を0度、撮影モードを通常撮影、抽出対象を「暗い領域」とする。また、自動計測により、抽出抜け部や余分な抽出箇所を補正して、抽出した箇所（島部）の合計面積と合計個数を測定する。このとき、抽出領域に存在する全ての島部の面積と個数が、それぞれ、測定される。取得したデータを用いて、断面画像の測定範囲の面積に対する、全ての島部の合計面積の割合（島部の合計面積／断面画像の測定範囲の面積）、全ての島部のうち、面積が、それぞれ、 $0.01\ \mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合（ $0.01\ \mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数／全ての島部の合計個数）、 $0.02\ \mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合（ $0.02\ \mu\text{m}^2$ 以下の

島部の合計個数／全ての島部の合計個数)、 $0.03 \mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合 ($0.03 \mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数／全ての島部の合計個数)、 $0.30 \mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数の割合 ($0.30 \mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数／全ての島部の合計個数)、 $0.15 \mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数の割合 ($0.15 \mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数／全ての島部の合計個数) を算出する。

[0085] プロピレンとしては、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、プロピレンとブテンのブロックコポリマー、プロピレンとエチレンとブテンのブロックコポリマーであり、好ましくは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、プロピレンとブテンのランダムコポリマー、プロピレンとエチレンとブテンのランダムコポリマーであり、好ましくはプロピレンとエチレンのランダムコポリマー)、プロピレン- α オレフィン共重合体などが挙げられる。また、エチレンとしては、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、エチレン- α オレフィン共重合体等が挙げられる。熱融着性樹脂層4に含まれるポリプロピレン及びポリエチレンは、それぞれ、1種類であってもよいし、2種類以上であってもよい。

[0086] 熱融着性樹脂層4は、45質量%以下のポリエチレンを含むポリプロピレン樹脂組成物により形成されていることが好ましい。熱融着性樹脂層4におけるポリエチレンの含有率は、前記の断面画像において、海島構造の島部の合計個数に対する、島部のうち面積が $0.02 \mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、80.0%以上となるように調整される。ポリエチレンの含有率は、例えば約45質量%以下、好ましくは約30質量%以下、より好ましくは約20質量%以下であり、また、好ましくは約5質量%以上、より好ましくは約10質量%以上であり、好ましい範囲としては、5~45質量%程度、5~30質量%程度、5~20質量%程度、10~45質量%程度、10~

30質量%程度、10~20質量%程度が挙げられる。また、ポリプロピレンの含有率は、例えば、95質量%以下、90質量%以下である。また、ポリプロピレンの含有率は、例えば、55質量%以上、70質量%以上、80質量%以上である。ポリプロピレンの含有率の好ましい範囲としては、55~95質量%程度、70~95質量%程度、80~95質量%程度、55~90質量%程度、70~90質量%程度、80~90質量%程度が挙げられる。また、ポリプロピレン樹脂組成物におけるポリプロピレンとポリエチレンの質量比としては、ポリプロピレン100質量部に対して、ポリエチレンは、好ましくは5~80質量部程度、より好ましくは5~45質量部程度、さらに好ましくは10~30質量部程度が挙げられる。

[0087] 熱融着性樹脂層4は、ポリプロピレン及びポリエチレンに加えて、他の樹脂を含んでいてもよい。他の樹脂としては、例えば、酸変性ポリオレフィンが挙げられる。

[0088] 酸変性ポリオレフィンとは、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。

[0089] 酸変性される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；エチレン- α オレフィン共重合体；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；プロピレン- α オレフィン共重合体；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。これらの中でも、ポリプロピレンが好ましい。共重合体である場合のポリオレフィン樹脂は、ブロック共重合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。これらポリオレフィン系樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0090] また、酸変性ポリオレフィンは、前記のポリオレフィンにアクリル酸若しくはメタクリル酸等の極性分子を共重合させた共重合体、又は、架橋ポリオ

レフィン等の重合体等も使用できる。また、酸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またはその無水物が挙げられる。

[0091] 酸変性ポリオレフィンとは、酸変性環状ポリオレフィンであってもよい。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、酸成分に代えて共重合することにより、または環状ポリオレフィンに対して酸成分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、酸変性に使用される酸成分としては、前記のポリオレフィンの変性に使用される酸成分と同様である。

[0092] 好ましい酸変性ポリオレフィンとしては、カルボン酸またはその無水物で変性されたポリオレフィン、カルボン酸またはその無水物で変性されたポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが挙げられる。

[0093] 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によって2層以上で形成されていてもよい。

[0094] また、熱融着性樹脂層4は、必要に応じて滑剤などを含んでいてもよい。熱融着性樹脂層4が滑剤を含む場合、蓄電デバイス用外装材の成形性を高め得る。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使用してもよい。

[0095] 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、基材層1で例示したものが挙げられる。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使用してもよい。

[0096] 熱融着性樹脂層4の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、蓄電デバイス用外装材の成形性を高める観点からは、好ましくは10～50mg/m²程度、さらに好ましくは15～40mg/m²程

度が挙げられる。

- [0097] 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。
- [0098] また、熱融着性樹脂層4の厚みとしては、熱融着性樹脂層同士が熱融着して蓄電デバイス素子を密封する機能を発揮すれば特に制限されないが、例えば約100 μm 以下、好ましくは約85 μm 以下、より好ましくは15~85 μm 程度が挙げられる。なお、例えば、後述の接着層5の厚みが10 μm 以上である場合には、熱融着性樹脂層4の厚みとしては、好ましくは約85 μm 以下、より好ましくは15~45 μm 程度が挙げられ、例えば後述の接着層5の厚みが10 μm 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20 μm 以上、より好ましくは35~85 μm 程度が挙げられる。
- [0099] 熱融着性樹脂層4は、溶融押出成形により形成されたものであることが好ましい。また、後述の接着層5を有する場合、接着層5と熱融着性樹脂層4とは、溶融共押出成形により形成されたものであることが好ましい。本開示においては、熱融着性樹脂層4を形成する溶融樹脂の冷却条件を急冷条件にして、ポリプロピレン中でのポリエチレンの結晶成長を抑制することが好ましく、これにより、前記の断面画像において、海島構造の島部の合計個数に対する、島部のうち面積が0.02 μm^2 以下の島部の合計個数の割合が80.0%以上となるように調整し得る。例えば、前記の通り、熱融着性樹脂層4に含まれるポリプロピレンとポリエチレンの配合割合を適宜調整しつつ、溶融押出成形などで熱融着性樹脂層4を形成する際に、冷却ロール（溶融樹脂から形成されたシートを搬送しつつ、冷却するロール）による溶融樹脂（熱融着性樹脂層を形成する溶融樹脂）の冷却条件を急冷条件（例えば、溶融押出しした熱融着性樹脂層と冷却ロールの表面温度の差を70 $^{\circ}\text{C}$ 以上に設定するなど）にして、ポリプロピレン中でのポリエチレンの結晶成長を抑制することより、前記の断面画像において、海島構造の島部の合計個数に対する

、島部のうち面積が $0.02\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が80.0%以上となるように調整し得る。接着層5と熱融着性樹脂層4とは、溶融共押出成形により形成する場合、接着層5の厚さを $15\sim 45\mu\text{m}$ とし、熱融着性樹脂層4の厚さを $15\sim 45\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

[0100] [接着層5]

本開示の蓄電デバイス用外装材において、接着層5は、バリア層3（又は耐酸性皮膜）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。

[0101] 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、例えば接着剤層2で例示した接着剤と同様のものが使用できる。なお、接着層5の形成に使用される樹脂としては、ポリオレフィン骨格を含んでいることが好ましく、前述の熱融着性樹脂層4で例示したポリオレフィン、酸変性ポリオレフィンが挙げられる。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。また、接着層5を構成している樹脂を赤外分光法で分析すると、無水マレイン酸に由来するピークが検出されることが好ましい。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。

[0102] バリア層3と熱融着性樹脂層4とを強固に接着する観点から、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としては、カルボン酸またはその無水物で変性されたポリオレフィン、カルボン酸またはその無水物で変性されたポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが特に好ましい。

[0103] さらに、蓄電デバイス用外装材の厚みを薄くしつつ、成形後の形状安定性

に優れた蓄電デバイス用外装材とする観点からは、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。

[0104] 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、ポリウレタン、ポリエステル、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、ポリウレタン及びエポキシ樹脂を含むことがより好ましい。ポリエステルとしては、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。

[0105] また、バリア層3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

、ポリウレタンなどが挙げられる。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。

[0106] 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、バリア層3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体などが挙げられる。また、アダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体などが挙げられる。

[0107] 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。これにより、バリア層3と接着層5との密着性を効果的に高めることができる。

[0108] 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。

[0109] 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と接着層5との密着性を効果的に高めることができる。

- [0110] エポキシ基を有する化合物としては、例えば、エポキシ樹脂が挙げられる。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、第1の開示において、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。
- [0111] 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。
- [0112] 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と接着層5との密着性を効果的に高めることができる。
- [0113] ポリウレタンとしては、特に制限されず、公知のポリウレタンを使用することができる。接着層5は、例えば、2液硬化型ポリウレタンの硬化物であってもよい。
- [0114] 接着層5における、ポリウレタンの割合としては、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、電解液などのバリア層の腐食を誘発する成分が存在する雰囲気における、バリア層3と接着層5との密着性を効果的に高めることができる。
- [0115] なお、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、及びエポキシ基を有する化合物は、それぞれ、硬化剤として機能する。

[0116] 接着層5の厚さは、好ましくは、約50 μm 以下、約45 μm 以下、約30 μm 以下、約20 μm 以下、約5 μm 以下である。また、接着層5の厚さは、好ましくは、約0.1 μm 以上、約0.5 μm 以上、約5 μm 以上、約10 μm 以上、約15 μm 以上である。当該厚さの範囲としては、好ましくは、0.1~50 μm 程度、0.1~45 μm 程度、0.1~30 μm 程度、0.1~20 μm 程度、0.1~5 μm 程度、0.5~50 μm 程度、0.5~45 μm 程度、0.5~30 μm 程度、0.5~20 μm 程度、0.5~5 μm 程度、5~50 μm 程度、5~45 μm 程度、5~30 μm 程度、5~20 μm 程度、10~50 μm 程度、10~45 μm 程度、10~30 μm 程度、10~20 μm 程度、15~50 μm 程度、15~45 μm 程度、15~30 μm 程度、15~20 μm 程度などが挙げられる。

[0117] より具体的には、特に、接着剤層2で例示した接着剤や、酸変性ポリオレフィンと硬化剤との硬化物である場合は、好ましくは1~10 μm 程度、より好ましくは1~5 μm 程度が挙げられる。また、特に、熱融着性樹脂層4で例示した樹脂（酸変性ポリオレフィンなど）を用いる場合であれば、好ましくは5~50 μm 程度、5~45 μm 程度、10~50 μm 程度、10~45 μm 程度、15~50 μm 程度、15~45 μm 程度が挙げられる。なお、接着層5が接着剤層2で例示した接着剤や、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、例えば、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。また、熱融着性樹脂層4で例示した樹脂を用いる場合、例えば、熱融着性樹脂層4と接着層5との熔融共押出成形により好適に形成することができる。

[0118] [表面被覆層 6]

本開示の蓄電デバイス用外装材は、意匠性、耐電解液性、耐傷性、成形性などの向上の少なくとも一つを目的として、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、表面被覆層 6 を備えていてもよい。表面被覆層 6 は、蓄電デバイス用外装材を用いて蓄電デバイスを組み立てた時に、蓄電デバイス用外装材の最外層側に位置する層である。

[0119] 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、ポリウレタン、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂により形成することができる。

[0120] 表面被覆層 6 を形成する樹脂が硬化型の樹脂である場合、当該樹脂は、1 液硬化型及び 2 液硬化型のいずれであってもよいが、好ましくは 2 液硬化型である。2 液硬化型樹脂としては、例えば、2 液硬化型ポリウレタン、2 液硬化型ポリエステル、2 液硬化型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中でも 2 液硬化型ポリウレタンが好ましい。

[0121] 2 液硬化型ポリウレタンとしては、例えば、ポリオール化合物を含有する主剤と、イソシアネート化合物を含有する硬化剤とを含むポリウレタンが挙げられる。好ましくはポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびアクリルポリオール等のポリオールを主剤として、芳香族系又は脂肪族系のポリイソシアネートを硬化剤とした二液硬化型のポリウレタンが挙げられる。また、ポリオール化合物としては、繰り返し単位の末端の水酸基に加えて、側鎖にも水酸基を有するポリエステルポリオールを用いることが好ましい。表面被覆層 6 がポリウレタンにより形成されていることで蓄電デバイス用外装材に優れた電解液耐性が付与される。

[0122] 表面被覆層 6 は、表面被覆層 6 の表面及び内部の少なくとも一方には、該表面被覆層 6 やその表面に備えさせるべき機能性等に応じて、必要に応じて、前述した滑剤や、アンチブロッキング剤、艶消し剤、難燃剤、酸化防止剤、粘着付与剤、耐電防止剤等の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、平均粒子径が 0.5 nm ~ 5 μm 程度の微粒子が挙げられる。添

加剤の平均粒子径は、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。

[0123] 添加剤は、無機物及び有機物のいずれであってもよい。また、添加剤の形状についても、特に制限されず、例えば、球状、繊維状、板状、不定形、鱗片状などが挙げられる。

[0124] 添加剤の具体例としては、タルク、シリカ、グラファイト、カオリン、モンモリロナイト、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、高融点ナイロン、アクリレート樹脂、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、ニッケルなどが挙げられる。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などの観点から、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、高分散性処理などの各種表面処理を施してもよい。

[0125] 表面被覆層6を形成する方法としては、特に制限されず、例えば、表面被覆層6を形成する樹脂を塗布する方法が挙げられる。表面被覆層6に添加剤を配合する場合には、添加剤を混合した樹脂を塗布すればよい。

[0126] 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ず、例えば0.5～10 μ m程度、好ましくは1～5 μ m程度が挙げられる。

[0127] 3. 蓄電デバイス用外装材の製造方法

蓄電デバイス用外装材の製造方法については、本発明の蓄電デバイス用外装材が備える各層を積層させた積層体を得られる限り、特に制限されず、外

側から内側に向けて、少なくとも、基材層 1、バリア層 3、及び熱融着性樹脂層 4 がこの順となるように積層する工程を備える方法が挙げられる。具体的には、少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層と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、前記熱融着性樹脂層は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含んでおり、前記熱融着性樹脂層の T D に平行な方向かつ厚み方向 y の断面について、走査型電子顕微鏡を用いて取得した断面画像に海島構造が観察され、前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が $0.02 \mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、80.0%以上である、蓄電デバイス用外装材の製造方法である。

[0128] 本発明の蓄電デバイス用外装材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、ロールコート法などの塗布方法で塗布、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。

[0129] 次いで、積層体 A のバリア層 3 上に、熱融着性樹脂層 4 を積層させる。バリア層 3 上に熱融着性樹脂層 4 を直接積層させる場合には、積層体 A のバリア層 3 上に、熱融着性樹脂層 4 をサーマルラミネート法、押出ラミネート法などの方法により積層すればよい。また、バリア層 3 と熱融着性樹脂層 4 の間に接着層 5 を設ける場合には、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 を押出しすることにより積層する方法（共押しラミネート法、タンデムラミネート法）、（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 上にサーマルラミネート法により積層する方法や、積層体 A のバリア層 3 上に接着層 5 が積層した積層体を形成し、これを熱融着性樹脂層 4 とサーマルラ

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)、(4) 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溶液コーティングし、乾燥させる方法や、さらには焼き付ける方法などにより積層させ、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を積層する方法などが挙げられる。

[0130] 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。

[0131] 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／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をこの順に備える積層体が形成されるが、必要に応じて設けられる接着剤層2及び接着層5の接着性を強固にするために、さらに、加熱処理に供してもよい。

[0132] 蓄電デバイス用外装材において、積層体を構成する各層には、必要に応じて、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理などの表面活性化処理を施すことにより加工適性を向上させてもよい。例えば、基材層1のバリア層3とは反対側の表面にコロナ処理を施すことにより、基材層1表面へのインクの印刷適性を向上させることができる。

[0133] 4. 蓄電デバイス用外装材の用途

本開示の蓄電デバイス用外装材は、正極、負極、電解質等の蓄電デバイス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、本開示の蓄電デバイス用外装材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蓄電デバイス素子を収容して、蓄電デバイスとすることができる。

[0134] 具体的には、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた蓄電デバイス素子を、本開示の蓄電デバイス用外装材で、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、蓄電デバイス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、蓄電デバイス用外装材を使用した蓄電デバイスが提供される。なお、本開示の蓄電デバイス用外装材により形成された包装体中に蓄電デバイス素子を収容する場合、本開示の蓄電デバイス用外装材の熱融着性樹脂部分が内側（蓄電デバイス素子と接する面）になるようにして、包装体を形成する。

[0135] 本開示の蓄電デバイス用外装材は、電池（コンデンサー、キャパシター等を含む）などの蓄電デバイスに好適に使用することができる。また、本開示の蓄電デバイス用外装材は、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。本開示の蓄電デバイス用外装材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、全固体電池、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、本開示の蓄電デバイス用外装材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。

実施例

[0136] 以下に実施例及び比較例を示して本開示を詳細に説明する。但し本開示は実施例に限定されるものではない。

[0137] <蓄電デバイス用外装材の製造>

実施例 1, 2 及び比較例 1, 2

ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ12 μm ）及び延伸ナイロン（ONy）フィルム（厚さ15 μm ）を準備し、PETフィルムに2液型ウレタン接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート系化合物）を塗布し（3 μm ）、ONyフィルムと接着させて基材層とした。また、バリア層として、アルミニウム合金箔（JIS H4160：1994 A8021H-O（厚さ40 μm ））を用意した。次に、アルミニウム合金箔の一方面に、2液型ウレタン接着剤（ポリオール化合物と芳香族イソシアネート系化合物）を塗布し、バリア層上に接着剤層（厚さ3 μm ）を形成した。次いで、バリア層上の接着剤層と基材層（ONyフィルム側）をドライラミネート法で積層した後、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。アルミニウム合金箔の両面には、化成処理が施してある。アルミニウム合金箔の化成処理は、フェノール樹脂、フッ化クロム化合物、及びリン酸からなる処理液をクロムの塗布量が10 mg/m^2 （乾燥質量）となるように、ロールコート法によりアルミニウム合金箔の両面に塗布し、焼付けすることにより行った。

[0138] 次に、上記で得られた各積層体のバリア層の上に、接着層（厚さ40 μm ）としての無水マレイン酸変性ポリプロピレンと、熱融着性樹脂層（厚さ40 μm ）としてのランダムポリプロピレン（ランダムポリプロピレン及びポリエチレンの組成物）とを溶融共押しし、熱融着性樹脂層側を冷却ロールに接触させて冷却（それぞれ、後述の冷却条件A又はB）することにより、バリア層の上に接着層／熱融着性樹脂層とを積層させ、基材層（接着剤を含めて厚さ30 μm ）／接着剤層（3 μm ）／バリア層（40 μm ）／接着層（40 μm ）／熱融着性樹脂層（40 μm ）が順に積層された蓄電デバイス用外装材（総厚み153 μm ）を得た。実施例2は、実施例1と比較して熱融着性樹脂層に含まれるポリエチレンの含有率を低下させた。比較例1は、実施例1と比較して熱融着性樹脂層に含まれるポリエチレンの含有率を高めた。比較例2は、熱融着性樹脂層の組成を実施例1と同じとし、冷却条件Bを採用した。

[0139] (冷却条件)

熱融着性樹脂層側を冷却ロールに接触させて冷却する条件は、以下の通りである。実施例及び比較例で採用した冷却条件を表1に示す。

冷却条件A：溶融共押し出した溶融樹脂（熱融着性樹脂層を形成する溶融樹脂）の温度と、冷却ロールの表面温度の差を70℃以上として、溶融樹脂を急冷して熱融着性樹脂層を形成する条件（ポリエチレンの結晶成長を抑制する条件）とする。

冷却条件B：溶融共押し出した溶融樹脂（熱融着性樹脂層を形成する溶融樹脂）の温度と、冷却ロールの表面温度の差を50℃以下として、溶融樹脂を緩やかに冷却して熱融着性樹脂層を形成する条件とする。

[0140] <海島構造における島部の面積及び個数の割合の測定>

熱硬化性のエポキシ樹脂内に蓄電デバイス用外装材を包埋し硬化させた。市販品の回転式マイクローム（LEICA製 EM UC6）と、ガラスナイフを用いてTDに平行な方向かつ厚み方向の断面を作製し、その際、常温マイクロームにて断面作製を行った。蓄電デバイス用外装材の熱融着性樹脂層を、包埋樹脂ごと四酸化ルテニウムにて3時間染色した。染色すると、樹脂が膨張し断面付近では海島構造を確認できないため、膨張部分をマイクロームでトリミングする。そして、1μmから2μmほど切り進めた後の断面から、ダイヤモンドナイフを用いて採取した、厚み100nmほどの染色された切片を次のようにして観察した。染色された切片について、電界放出形走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製 S-4800）を用いて断面画像を取得した。なお、当該断面画像は、バリア層よりも内側に位置する層の合計厚みを100%とした場合に、熱融着性樹脂層のバリア層側とは反対側の表面から12.5%の厚みの部分までの範囲内で取得した断面画像である。測定条件は、加速電圧：30kV、エミッション電流：10μA、検出器：透過検出器、傾斜：なし（0°）、観察倍率5000倍とした。次に、断面画像を二値化できる画像処理ソフト（キーエンス電子顕微鏡VHX-5000に付属する画像解析ソフト）を用い、当該断面画像について、海

島構造の島部と海部とを二値化した。具体的には、画像解析ソフトの輝度（標準）の条件で計測を開始し、抽出領域（測定範囲）を矩形状（縦 $7\mu\text{m}$ 、横 $13\mu\text{m}$ ）、撮像サイズを標準（ 1600×1200 ）、傾斜角度を 0 度、撮影モードを通常撮影、抽出対象を「暗い領域」とした。また、自動計測により、抽出抜け部や余分な抽出箇所を補正して、抽出した箇所（島部）の合計面積と合計個数を測定した。このとき、抽出領域に存在する全ての島部の面積と個数が、それぞれ、測定される。取得したデータを用いて、断面画像の測定範囲の面積に対する、全ての島部の合計面積の割合（島部の合計面積／断面画像の測定範囲の面積）、全ての島部のうち、面積が、それぞれ、 $0.01\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合（ $0.01\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数／全ての島部の合計個数）、 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合（ $0.02\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数／全ての島部の合計個数）、 $0.03\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合（ $0.03\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数／全ての島部の合計個数）、 $0.30\mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数の割合（ $0.30\mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数／全ての島部の合計個数）、 $0.15\mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数の割合（ $0.15\mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数／全ての島部の合計個数）を算出した。それぞれ、結果を表1に示す。

[0141] <成形による白化>

各蓄電デバイス用外装材を長さ（MD：Machine Direction） 90mm ×幅（TD） 150mm の長方形に裁断して試験サンプルとした。蓄電デバイス用外装材のMDが、アルミニウム合金箔の圧延方向（RD）に対応し、蓄電デバイス用外装材のTDが、アルミニウム合金箔のTDに対応する。この試験サンプルを 25°C の環境下にて、 31.6mm （MD）× 54.5mm （TD）の口径を有する矩形状の成形金型（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 $3.2\mu\text{m}$ である。コーナーR 2.0mm 、稜線R 1.0mm ）と、これに対応した成形金型（雄型、稜線部の表面は、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 $1.6\ \mu\text{m}$ であり、稜線部以外の表面は、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 $3.2\ \mu\text{m}$ である。コーナーR2.0mm、稜線R1.0mm)を用いて、成形深さが6.0mmとなるように、押さえ圧 (面圧) 0.1MPaで冷間成形 (引き込み1段成形)を行った。このとき、雄型側に熱融着性樹脂層側が位置するよう、雌型上に上記試験サンプルを載置して成形をおこなった。また、雄型及び雌型のクリアランスは、0.3mmとした。成形後の試験サンプルの熱融着性樹脂層を目視で観察して、白化の有無を確認した。白化がなかったものを評価A、僅かに白化していたものを評価B、はっきりと白化していたものを評価Cとした。結果を表1に示す。なお、白化が発生する部分は、主として成形部の短辺側の側壁辺りである。

[0142] <絶縁性>

蓄電デバイス用外装材を長さ (MD) 160mm×幅 (TD) 90mmのシート片に裁断した。次に、これらのシート片を25℃の環境下にて、31.6mm (MD)×54.5mm (TD)の口径を有する矩形状の成形金型 (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 $3.2\ \mu\text{m}$ である。コーナーR2.0mm、稜線R1.0mm)と、これに対応した成形金型 (雄型、稜線部の表面は、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 $1.6\ \mu\text{m}$ であり、稜線部以外の表面は、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 $3.2\ \mu\text{m}$ である。コーナーR2.0mm、稜線R1.0mm)を用いて、成形深さが3.0mmとなるように、押さえ圧 (面圧) 0.1MPaで冷間成形 (引き込み1段成形)を行った。次に、成形後のサンプル片を熱融着性樹脂層同士が対抗

するようにして、MDの方向に2つ折りし、成形部からMD側の端部の幅が3mmとなるように裁断して成形体を得た。成形部の位置は、成形部とシート片のTDにおける両端辺との間隔が、それぞれ25mm及び32mmとなるようにした。

[0143] 次に、厚さ3.0mm、長さ(MD)30.0mm、幅(TD)52.5mmのポリエチレンテレフタレート板(PET板)と、厚さ70 μ m、長さ(MD)55mm、幅(TD)5mmのアルミニウム端子を用意した。アルミニウム端子の中央部分には、厚さ100 μ m、幅10mmのタブフィルム(無水マレイン酸変性ポリプロピレンにより形成されている)が巻き付けられている。紙テープを用いて、PET板のMDの端部にアルミニウム端子を貼り付け、前述した成形体の成形部にPET板を挿入した。このとき、アルミニウム端子は成形部から成形体の外側に突出しており、成形体の熱融着性樹脂層の間に、タブフィルムが位置している。この状態で、アルミニウム端子が突出している成形体の端辺を、幅3mm、面圧4.0MPa、シール温度170 $^{\circ}$ C、シール時間3.0秒間の条件で熱融着させた。次に、熱融着させた端辺に直交する1つの端辺を、幅3mm、面圧1.0MPa、シール温度170 $^{\circ}$ C、シール時間3.0秒間の条件で熱融着させて、成形体を袋状とした。次に、袋状の成形体をドライルーム内にて1日保管し、開口する残り1つの端辺(開口部)から電解液(エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート:ジメチルカーボネート=1:1:1の容積比で混合した溶液に6フッ化リン酸リチウムが1mol/Lとなるよう混合して得られたもの)を入れ、開口部を幅3mm、面圧1.0MPa、シール温度170 $^{\circ}$ C、シール時間3.0秒間の条件で熱融着させて、電解液を成形体内に密封した。最後に熱融着させた端辺が上になるようにして、成形体を60 $^{\circ}$ C環境下にて6時間保管した。次に、最後に熱融着させた端辺と成形部との間において、成形部に沿うようにして、熱融着性樹脂層同士を幅3mm、面圧1.0MPa、シール温度170 $^{\circ}$ C、シール時間3.0秒間の条件で熱融着させて、成形部に電解液が密封された試験サンプルとした。

[0144] 次に、得られた試験サンプルについて、試験サンプルのバリア層とアルミニウム端子との間の絶縁性を、テスター（日置電機製絶縁抵抗試験器 3 1 5 4）を用いて評価した。まず、試験サンプルをそれぞれ 1 0 個ずつ用意した。次に、テスターの一方の端子を試験サンプルのアルミニウム端子に接続し、他方の端子を蓄電デバイス用外装材のバリア層に接するようにワニ口クリップにてそれぞれ接続した。次に、テスター間に 2 5 V の電圧をかけ、1 0 秒後に抵抗値が 2 0 0 M Ω 以上となったものを合格（OK）とし、1 0 秒後に抵抗値が 2 0 0 M Ω 未満であったものを不合格（NG）とし、試験サンプル 1 0 個中の不合格（NG）の試験サンプルの個数を表 1 に示した。

[0145] [表1]

	熱融着性樹脂層						冷却条件	成形による白化	絶縁性 (10個中のNGの数)
	海島構造の島部の面積の合計割合 (%)	島部の合計個数に対する面積 0.01μm ² 以下の島部の合計個数の割合 (%)	島部の合計個数に対する面積 0.02μm ² 以下の島部の合計個数の割合 (%)	島部の合計個数に対する面積 0.03μm ² 以下の島部の合計個数の割合 (%)	島部の合計個数に対する面積 0.15μm ² 以上の島部の合計個数の割合 (%)	島部の合計個数に対する面積 0.30μm ² 以上の島部の合計個数の割合 (%)			
実施例 1	11.1	56.2	84.3	93.0	0.1	0.1	A	B	0/10
実施例 2	0.6	63.6	96.1	97.4	0.0	0.0	A	A	0/10
比較例 1	14.0	21.8	40.6	56.3	5.1	1.4	A	C	6/10
比較例 2	10.0	4.0	30.2	40.9	14.8	2.7	B	C	4/10

[0146] 表 1 において、「PE」はポリエチレンを意味している。

[0147] 表 1 の記載からも明らかな通り、実施例 1, 2 の蓄電デバイス用外装材は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含む熱融着性樹脂層の断面画像において、海島構造の島部の合計個数に対する、島部のうち面積が 0. 0 2 μ m² 以下の島部の合計個数の割合が、8 0. 0 % 以上であり、成形による白化及び絶縁性の低下が効果的に抑制されている。

[0148] 以上の通り、本開示は、以下に示す態様の発明を提供する。

項 1. 外側から内側に向けて、少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成されており、

前記熱融着性樹脂層は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含んでおり、

前記熱融着性樹脂層の T D に平行な方向かつ厚み方向の断面について、走査型電子顕微鏡を用いて取得した断面画像に海島構造が観察され、

前記断面画像は、前記バリア層よりも内側に位置する層の合計厚みを 1 0

0%とした場合に、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層側とは反対側の表面から12.5%の厚みの部分までの範囲内で取得した断面画像であり、

前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が $0.02\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、80.0%以上である、蓄電デバイス用外装材。

項2. 前記熱融着性樹脂層の前記断面画像において、前記断面画像の測定範囲の面積に対する、前記海島構造の島部の合計面積の割合が、12.0%以下である、項1に記載の蓄電デバイス用外装材。

項3. 前記熱融着性樹脂層の前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が $0.03\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、90.0%以上である、項1又は2に記載の蓄電デバイス用外装材。

項4. 前記熱融着性樹脂層の前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、50.0%以上である、項1～3のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材。

項5. 前記熱融着性樹脂層の前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が $0.30\mu\text{m}^2$ 以上の島部の合計個数の割合が、1.0%以下である、項1～4のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材。

項6. 前記バリア層と前記熱融着性樹脂層との間に、接着層を備えている、項1～5のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材。

項7. 前記接着層の厚みが、 $5\mu\text{m}$ 以上である、項6に記載の蓄電デバイス用外装材。項8. 外側から内側に向けて、少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層と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、

前記熱融着性樹脂層は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含んでおり、前記熱融着性樹脂層のTDに平行な方向かつ厚み方向の断面について、走

査型電子顕微鏡を用いて取得した断面画像に海島構造が観察され、

前記断面画像は、前記バリア層よりも内側に位置する層の合計厚みを100%とした場合に、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層側とは反対側の表面から12.5%の厚みの部分までの範囲内で取得した断面画像であり、

前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が $0.02\mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、80.0%以上である、蓄電デバイス用外装材の製造方法。

項9. 少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた蓄電デバイス素子が、項1～7のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材により形成された包装体中に收容されている、蓄電デバイス。

符号の説明

- [0149] 1 基材層
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 蓄電デバイス用外装材

請求の範囲

- [請求項1] 外側から内側に向けて、少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成されており、
- 前記熱融着性樹脂層は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含んでおり、
- 前記熱融着性樹脂層のTDに平行な方向かつ厚み方向の断面について、走査型電子顕微鏡を用いて取得した断面画像に海島構造が観察され、
- 前記断面画像は、前記バリア層よりも内側に位置する層の合計厚みを100%とした場合に、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層側とは反対側の表面から12.5%の厚みの部分までの範囲内で取得した断面画像であり、
- 前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が $0.02\ \mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、80.0%以上である、蓄電デバイス用外装材。
- [請求項2] 前記熱融着性樹脂層の前記断面画像において、前記断面画像の測定範囲の面積に対する、前記海島構造の島部の合計面積の割合が、12.0%以下である、請求項1に記載の蓄電デバイス用外装材。
- [請求項3] 前記熱融着性樹脂層の前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が $0.03\ \mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、90.0%以上である、請求項1又は2に記載の蓄電デバイス用外装材。
- [請求項4] 前記熱融着性樹脂層の前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が $0.01\ \mu\text{m}^2$ 以下の島部の合計個数の割合が、50.0%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材。
- [請求項5] 前記熱融着性樹脂層の前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が $0.30\ \mu\text{m}^2$ 以上の島

部の合計個数の割合が、1.0%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材。

[請求項6] 前記バリア層と前記熱融着性樹脂層との間に、接着層を備えている、請求項1～5のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材。

[請求項7] 前記接着層の厚みが、5 μm 以上である、請求項6に記載の蓄電デバイス用外装材。

[請求項8] 外側から内側に向けて、少なくとも、基材層と、バリア層と、熱融着性樹脂層と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、

前記熱融着性樹脂層は、ポリプロピレン及びポリエチレンを含んでおり、

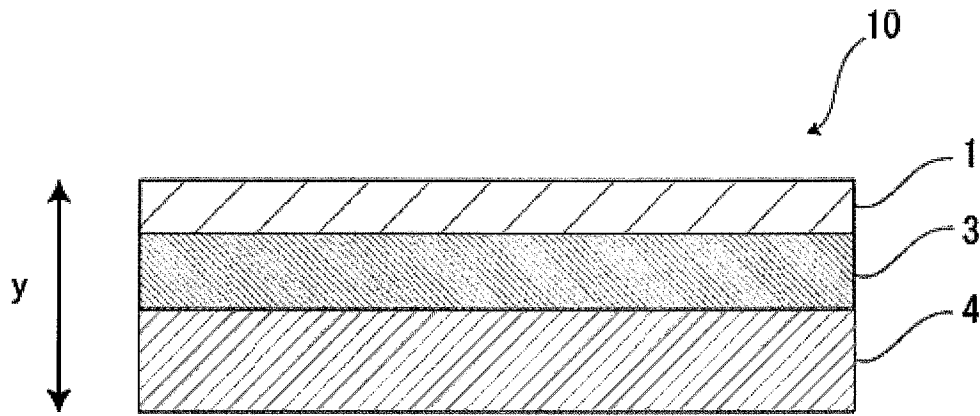
前記熱融着性樹脂層のTDに平行な方向かつ厚み方向の断面について、走査型電子顕微鏡を用いて取得した断面画像に海島構造が観察され、

前記断面画像は、前記バリア層よりも内側に位置する層の合計厚みを100%とした場合に、前記熱融着性樹脂層の前記バリア層側とは反対側の表面から12.5%の厚みの部分までの範囲内で取得した断面画像であり、

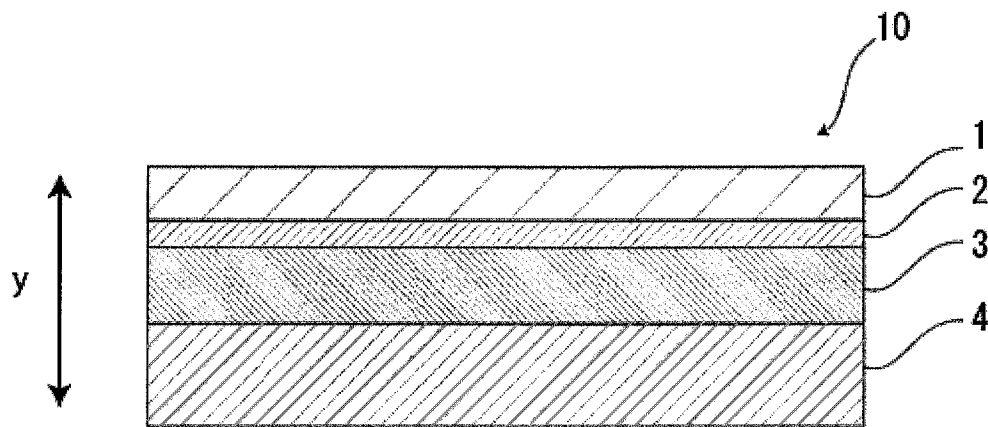
前記断面画像において、前記海島構造の島部の合計個数に対する、前記島部のうち面積が0.02 μm^2 以下の島部の合計個数の割合が、80.0%以上である、蓄電デバイス用外装材の製造方法。

[請求項9] 少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた蓄電デバイス素子が、請求項1～7のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用外装材により形成された包装体中に収容されている、蓄電デバイス。

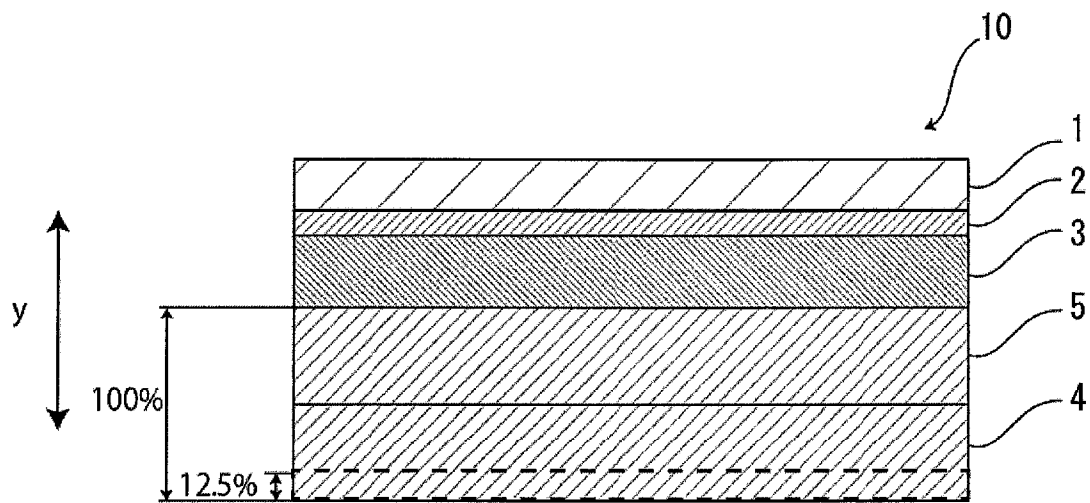
[図1]



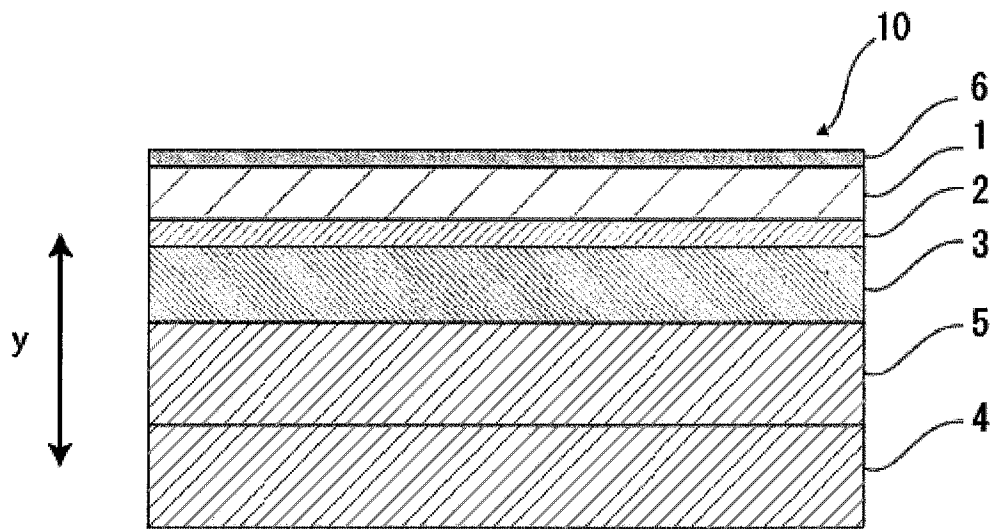
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/027784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/32 (2006.01) i; H01G 11/78 (2013.01) i; H01M 2/02 (2006.01) i
 FI: H01M2/02 K; H01G11/78; B32B27/32 Z

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)

B32B27/32; H01G11/78; H01M2/02

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2016-122569 A (DAIWA CAN COMPANY) 07.07.2016 (2016-07-07) fig. 1-2, paragraphs [0020]-[0025]	1-9
A	JP 2017-4765 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 05.01.2017 (2017-01-05) fig. 1-2, paragraphs [0029]-[0043]	1-9
A	JP 2017-193699 A (TOYOBO CO., LTD.) 26.10.2017 (2017-10-26) fig. 1-3, paragraphs [0038]-[0040]	1-9
P, A	WO 2019/188284 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 03.10.2019 (2019-10-03) fig. 1, paragraphs [0008], [0027]-[0029]	1-9

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

- "I" 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
 09 September 2020 (09.09.2020)

Date of mailing of the international search report
 24 September 2020 (24.09.2020)

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/027784

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-122569 A	07 Jul. 2016	(Family: none)	
JP 2017-4765 A	05 Jan. 2017	US 2018/0102514 A1 fig. 3-4, paragraphs [0187]-[0203] WO 2016/199754 A1 CN 106252532 A KR 10-2018-0017014 A	
JP 2017-193699 A	26 Oct. 2017	(Family: none)	
WO 2019/188284 A1	03 Oct. 2019	TW 201941935 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/32(2006.01)i; H01G 11/78(2013.01)i; H01M 2/02(2006.01)i FI: H01M2/02 K; H01G11/78; B32B27/32 Z		
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）） B32B27/32; H01G11/78; H01M2/02 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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 2016-122569 A (大和製罐株式会社) 07.07.2016 (2016 - 07 - 07) 図1-2、段落0020-0025	1-9
A	JP 2017-4765 A (凸版印刷株式会社) 05.01.2017 (2017 - 01 - 05) 図1-2、段落0029-0043	1-9
A	JP 2017-193699 A (東洋紡株式会社) 26.10.2017 (2017 - 10 - 26) 図1-3、段落0038-0040	1-9
P, A	WO 2019/188284 A1 (東洋紡株式会社) 03.10.2019 (2019 - 10 - 03) 図1、段落0008, 0027-0029	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 “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	09.09.2020	国際調査報告の発送日 24.09.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 儀同 孝信 4X 3566 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2020/027784

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-122569 A	07.07.2016	(ファミリーなし)	
JP 2017-4765 A	05.01.2017	US 2018/0102514 A1 図3-4、段落0187-0203 WO 2016/199754 A1 CN 106252532 A KR 10-2018-0017014 A	
JP 2017-193699 A	26.10.2017	(ファミリーなし)	
WO 2019/188284 A1	03.10.2019	TW 201941935 A	