

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6489296号
(P6489296)

(45) 発行日 平成31年3月27日(2019.3.27)

(24) 登録日 平成31年3月8日(2019.3.8)

(51) Int.Cl. F 1
H 0 1 M 2/02 (2006.01) H 0 1 M 2/02 K

請求項の数 11 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2019-2397 (P2019-2397)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成31年1月10日 (2019.1.10)		大日本印刷株式会社
(62) 分割の表示	特願2018-553495 (P2018-553495) の分割		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
原出願日	平成30年4月20日 (2018.4.20)	(74) 代理人	100124431
審査請求日	平成31年1月10日 (2019.1.10)		弁理士 田中 順也
(31) 優先権主張番号	特願2017-84026 (P2017-84026)	(74) 代理人	100174160
(32) 優先日	平成29年4月20日 (2017.4.20)		弁理士 水谷 馨也
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	安田 大佑
(31) 優先権主張番号	特願2017-84027 (P2017-84027)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(32) 優先日	平成29年4月20日 (2017.4.20)		大日本印刷株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	早川 陽祐
(31) 優先権主張番号	特願2017-84028 (P2017-84028)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(32) 優先日	平成29年4月20日 (2017.4.20)		大日本印刷株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用包装材料、その製造方法、及び電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、基材層と、バリア層と、接着層と、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、

前記基材層は、ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂の積層体であり、

前記接着層は、剛体振り子測定における120℃での対数減衰率ΔEが2.0以下である、電池用包装材料。

【請求項2】

前記積層体の前記熱融着性樹脂層同士を対向させ、温度190℃、面圧2.0MPa、時間3秒間の条件で積層方向に加熱加圧した後において、前記接着層の厚さの残存割合が40%以上である、請求項1に記載の電池用包装材料。

【請求項3】

前記接着層を構成する樹脂が、酸変性ポリオレフィンを含む、請求項1又は2に記載の電池用包装材料。

【請求項4】

前記接着層の厚さが、50μm以下である、請求項1～3のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項5】

前記熱融着性樹脂層を構成する樹脂は、ポリオレフィンを含んでいる、請求項1～4のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 6】

前記バリア層は、アルミニウム合金箔又はステンレス鋼箔により構成されている、請求項 1～5 のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 7】

前記ポリエステル樹脂と前記ポリアミド樹脂との間に接着層を備える、請求項 1～6 のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 8】

前記基材層の厚みが、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1～7 のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 9】

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、
前記接着層の厚さが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1～8 のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 10】

少なくとも、基材層と、バリア層と、接着層と、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る電池用包装材料の製造方法であって、

前記基材層は、ポリエステル樹脂とポリアミド樹脂の積層体であり、

前記接着層は、剛体振り子測定における 120°C での対数減衰率 ΔE が 2.0 以下である、電池用包装材料の製造方法。

【請求項 11】

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 1～9 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池用包装材料、その製造方法、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、電極や電解質など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、携帯電話などの高性能化に伴い、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】

このような電池用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、電池用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】

前述のフィルム状の積層体において、バリア層は、一般に、水分透過性の低い無機材料から構成される。ところが、無機材料と熱融着性樹脂層とは異種材料であるため、バリア層と熱融着性樹脂層との接着強度が低下しやすいという問題がある。このため、接着強度を向上させるために、これらの層間に接着層が設けられることがある。

【0008】

一方、電池素子を封止する際、金属板などを用いて電池用包装材料に高温・高圧を加えることにより、熱融着性樹脂層同士を熱融着させることが行われている。ところが、本発明者らが検討したところ、電池用包装材料に高温・高圧を加えることにより、接着層が押しつぶされて、電池用包装材料のシール強度が低下することを見出した。

10

【0009】

特に、本発明者らが検討したところ、熱融着後の電池用包装材料が高温環境に晒されると、電池用包装材料のシール強度が低下することを見出した。熱融着後の電池用包装材料が高温環境に晒されると、熱融着性樹脂層が柔らかくなり、外力に対する耐久性が低下し、結果としてシール強度が低下すると考えられる。車両用電池やモバイル機器用電池などは、高温環境で使用されることがあるため、特にこれらの電池に使用される包装材料には、高温環境での電池素子の高い密封性が求められる。

【0010】

このような状況下、本発明の第1の態様は、少なくとも、基材層と、バリア層と、接着層と、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た電池用包装材料において、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた際の接着層の潰れが効果的に抑制され、高温環境において高いシール強度を発揮する電池用包装材料を提供することを主な目的とする。

20

【0011】

また、前述のフィルム状の電池用包装材料を用いて電池素子を収容する際には、例えば図10の模式図に示されるような工程を経る。まず、矩形状の電池用包装材料10を成形して、電解液などの電池素子を収容する収容空間(A)を備えた包装体を形成する。次に、包装体を半折りに折り返し、包装体の一边から端子15を突出させた状態で、端子15の存在する端縁を含む2つの端縁(10a)を熱融着する。次に、余白領域10dの外周側にある開口部(10b)から、電解液などの電池素子を収容空間(A)に入れる。次に、開口部(10b)を熱融着する。この状態で、高温環境のエージング工程に供する。次に、余白領域10dの内周側の熱融着性樹脂層同士を熱融着(10c)し、余白領域10dを切り離すことにより、電池素子が密封され、電池が製造される。

30

【0012】

特に、車両用電池やモバイル機器用電池などは、高温環境で使用されることがあるため、これらの電池においては、耐熱性に優れた電解液が使用されており、電解液などを収容した後のエージング工程も高温環境で行われる。

【0013】

ところが、本発明者らが検討したところ、電解液などが封入され、高温環境に晒さらされた後、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着させると、電池用包装材料のシール強度が低下することを見出した。

40

【0014】

このような状況下、本発明の第2の態様は、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た電池用包装材料において、高温環境で熱融着性樹脂層に電解液が接触し、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着性樹脂層同士が熱融着された場合にも、熱融着によって高いシール強度を発揮する電池用包装材料を提供することを主な目的とする。

【0015】

また、前述の通り、フィルム状の積層体により構成された電池用包装材料においては、冷間成形により凹部が形成され、当該凹部に電池素子などが収容されている。しかしなが

50

ら、このようなフィルム状の電池用包装材料は、厚さが非常に薄いため、成形によってピンホールやクラックが生じやすい。このため、電池用包装材料の成形性を高めることを目的として、滑剤が使用されることがある。

【0016】

例えば、電池用包装材料の成形性を向上するために、最内層に位置している熱融着性樹脂層に滑剤を添加する技術が知られている。ところが、熱融着性樹脂層に滑剤を添加すると、電池用包装材料を成形する金型として、例えば、表面平滑性の高い（例えば、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、表面のRz（最大高さ粗さ）が $0.8\mu\text{m}$ 以下）ステンレス鋼製の金型が用いられる場合、金型と熱融着性樹脂層との接触面積が大きくなるため、熱融着性樹脂層の表面が削れやすく、電池用包装材料の成形時に、熱融着性樹脂層の表面部分に位置する滑剤が金型に付着して、金型が汚染される場合がある。滑剤によって汚染された金型による成形を繰り返すと、金型表面で固まった滑剤が電池用包装材料の熱融着性樹脂層に転移することがある。熱融着性樹脂層に滑剤の塊が付着した状態で、熱融着に供されると、滑剤が付着した部分の溶け方が不均一となるため、シール強度が低下するなどの問題が生じる。これを防ぐため、金型に付着した滑剤を除去するための清掃頻度を増加させる必要性が生じ、電池の連続生産性が低下するという問題がある。

10

【0017】

特に、車両用電池や定置用電池などの大型の電池では、金型のサイズも大きく（すなわち、金型と電池用包装材料とが接触する面積が大きい）、滑剤による金型の汚染が生じやすい。このため、電池用包装材料の優れた成形性を担保しつつ、滑剤による金型の汚染を効果的に抑制する技術の開発が望まれる。

20

【0018】

また、車両用電池や定置用電池などの大型の電池は、電解液などを収容した状態で長期間に亘って使用されるため、熱融着による高いシール強度も求められる。

【0019】

このような状況下、本発明の第3の態様は、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た電池用包装材料において、成形時の金型の汚染が抑制され、かつ、熱融着による高いシール強度を発揮する電池用包装材料を提供することを主な目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者らは、上記の第1の態様についての課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、少なくとも、基材層と、バリア層と、接着層と、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、接着層の剛体振り子測定における 120°C での対数減衰率 ΔE が2.0以下である電池用包装材料は、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた際の接着層の潰れが効果的に抑制され、高温環境において高いシール強度を発揮することを見出した。本発明の第1の態様は、これらの知見に基づいて、さらに検討を重ねることにより完成したものである。

【0021】

また、本発明者らは、上記の第2の態様についての課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、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た電池用包装材料において、下記の方法により、温度差 T_1 と温度差 T_2 を測定した場合に、温度差 T_2 を温度差 T_1 で除して得られる値（比 T_2/T_1 ）が、0.60以上である電池用包装材料は、高温環境で熱融着性樹脂層に電解液が接触し、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着性樹脂層同士が熱融着された場合にも、熱融着によって高いシール強度を発揮することを見出した。

40

【0022】

（温度差 T_1 の測定）

示差走査熱量測定により、前記熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と

50

補外融解終了温度との温度差 T_1 を測定する。

(温度差 T_2 の測定)

温度 85°C の環境において、前記熱融着性樹脂層を、6 フッ化リン酸リチウムの濃度が 1mol/l であり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が $1:1:1$ の溶液である電解液中で 72 時間静置した後、乾燥させる。示差走査熱量測定により、乾燥後の前記熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 T_2 を測定する。なお、本明細書において、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が $1:1:1$ の溶液とは、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートを容積比 $1:1:1$ で混合して得られた溶液を意味している。

10

【0023】

ここで、示差走査熱量測定における温度差 T_1 及び温度差 T_2 を模式的に図 11 に示す。図 11 において、開始点 (補外融解開始温度) を T_s 、終了点 (補外融解終了温度) を T_e で示している。図 11 においては、温度差 T_1 よりも温度差 T_2 の方が小さくなっている。

【0024】

本発明の第 2 の態様は、これらの知見に基づいて、さらに検討を重ねることにより完成したものである。

【0025】

また、本発明者らは、上記の第 3 の態様についての課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、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、滑剤を含んでおり、JIS K7161:2014 の規定に準拠して測定される、前記熱融着性樹脂層の引張弾性率が、 500MPa 以上 1000MPa 以下の範囲にある電池用包装材料は、成形時の金型の汚染が抑制され、かつ、熱融着による高いシール強度を発揮することを見出した。

20

【0026】

本発明の第 3 の態様は、これらの知見に基づいて、さらに検討を重ねることにより完成したものである。

【0027】

すなわち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

30

項 1. 少なくとも、基材層と、バリア層と、接着層と、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、

前記接着層は、剛体振り子測定における 120°C での対数減衰率 ΔE が 2.0 以下である、電池用包装材料。

項 2. 前記積層体の前記熱融着性樹脂層同士を対向させ、温度 190°C 、面圧 2.0MPa 、時間 3 秒間の条件で積層方向に加熱加圧した後において、前記接着層の厚さの残存割合が 40% 以上である、項 1 に記載の電池用包装材料。

項 3. 前記接着層を構成する樹脂が、酸変性ポリオレフィンを含む、項 1 又は 2 に記載の電池用包装材料。

項 4. 前記接着層の厚さが、 $50\mu\text{m}$ 以下である、項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電池用包装材料。

40

項 5. 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、

下記の方法により、温度差 T_1 と温度差 T_2 を測定し、前記温度差 T_2 を前記温度差 T_1 で除して得られる値が、 0.60 以上である、電池用包装材料。

(温度差 T_1 の測定)

示差走査熱量測定により、前記熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 T_1 を測定する。

(温度差 T_2 の測定)

温度 85°C の環境において、前記熱融着性樹脂層を、6 フッ化リン酸リチウムの濃度が

50

1 mol/l であり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が 1 : 1 : 1 の溶液である電解液中で 72 時間静置した後、乾燥させる。示差走査熱量測定により、乾燥後の前記熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 T_2 を測定する。

項 6. 前記温度差 T_2 と前記温度差 T_1 の差の絶対値が、10℃以下である、項 5 に記載の電池用包装材料。

項 7. 85℃の環境において、6 フッ化リン酸リチウムの濃度が 1 mol/l であり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が 1 : 1 : 1 の容積比の溶液である電解液に前記電池用包装材料を 72 時間接触させた後、前記熱融着性樹脂層の表面に電解液が付着した状態で、前記熱融着性樹脂層同士を温度 190℃、面圧 2.0 MPa、時間 3 秒間の条件で熱融着させ、当該熱融着させた界面を剥離する際のシール強度が、前記電解液に接触させなかった場合のシール強度の 85% 以上である、項 5 又は 6 に記載の電池用包装材料。

10

項 8. 前記熱融着性樹脂層の厚さが、10 μm 以上である、項 5～7 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 9. 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、滑剤を含んでおり、

JIS K7161 : 2014 の規定に準拠して測定される、前記熱融着性樹脂層の引張弾性率が、500 MPa 以上 1000 MPa 以下の範囲にある、電池用包装材料。

20

項 10. 前記電池用包装材料の前記熱融着性樹脂層同士を対向させた状態で、温度 190℃、面圧 0.5 MPa、時間 1 秒間の条件で前記熱融着性樹脂層同士を熱融着させ、次に、引張試験機を用い、温度 25℃及び相対湿度 50% の環境で、引張速度 300 mm/分、剥離角 180°、チャック間距離 50 mm の条件で、当該熱融着した界面を剥離させて引張強度を測定した場合に、引張強度が、引張強度測定開始 1 秒後から 1.5 秒間の間は 100 N/15 mm 以上の状態が保持される、項 9 に記載の電池用包装材料。

項 11. JIS B0659-1 : 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、Rz (最大高さ粗さ) が 0.8 μm であるステンレス鋼板と、前記熱融着性樹脂層との動摩擦係数が、0.2 以下である、項 9 又は 10 に記載の電池用包装材料。

30

項 12. 前記熱融着性樹脂層の厚さが、30 μm 以上である、項 9～11 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 13. 前記基材層は、ポリエステル樹脂及びポリアミド樹脂の少なくとも一方を含んでいる、項 1～12 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 14. 前記熱融着性樹脂層を構成する樹脂は、ポリオレフィンを含んでいる、項 1～13 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 15. 前記バリア層は、アルミニウム合金箔又はステンレス鋼箔により構成されている、項 1～14 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 16. 少なくとも、基材層と、バリア層と、接着層と、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る電池用包装材料の製造方法であって、

40

前記接着層は、剛体振り子測定における 120℃での対数減衰率 ΔE が 2.0 以下である、電池用包装材料の製造方法。

項 17. 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、

熱融着性樹脂層として、下記の方法により、温度差 T_1 と温度差 T_2 を測定し、前記温度差 T_2 を前記温度差 T_1 で除して得られる値が、0.60 以上である、電池用包装材料の製造方法。

(温度差 T_1 の測定)

示差走査熱量測定により、前記熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 T_1 を測定する。

50

(温度差 T_2 の測定)

温度 85°C の環境において、前記熱融着性樹脂層を、6 フッ化リン酸リチウムの濃度が 1mol/l であり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が $1:1:1$ の溶液である電解液中で前記電池用包装材料を 72 時間静置した後、乾燥させる。示差走査熱量測定により、乾燥後の前記熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 T_2 を測定する。

項 18. 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る電池用包装材料の製造方法であり、

前記熱融着性樹脂層は、滑剤を含んでおり、

熱融着性樹脂層は、JIS K7161:2014 の規定に準拠して測定される引張弾性率が、 500MPa 以上 1000MPa 以下の範囲である、電池用包装材料の製造方法。

項 19. 少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子が、項 1～15 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。

【発明の効果】

【0028】

本発明の第 1 の態様は、少なくとも、基材層と、バリア層と、接着層と、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た電池用包装材料において、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた際の接着層の潰れが効果的に抑制され、高温環境において高いシール強度を発揮する電池用包装材料を提供することができる。また、本発明の第 1 の態様によれば、当該電池用包装材料の製造方法、及び当該電池用包装材料を用いた電池を提供することもできる。

【0029】

本発明の第 2 の態様は、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た電池用包装材料において、高温環境で熱融着性樹脂層に電解液が接触し、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着性樹脂層同士が熱融着された場合にも、熱融着によって高いシール強度を発揮する電池用包装材料を提供することができる。また、本発明の第 2 の態様によれば、当該電池用包装材料の製造方法、及び当該電池用包装材料を用いた電池を提供することもできる。

【0030】

本発明の第 3 の態様は、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た電池用包装材料において、成形時の金型の汚染が抑制され、かつ、熱融着によって高いシール強度を発揮する電池用包装材料を提供することができる。また、本発明の第 3 の態様によれば、当該電池用包装材料の製造方法、及び当該電池用包装材料を用いた電池を提供することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図 1】本発明（第 1 の態様から第 3 の態様）の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

【図 2】本発明（第 1 の態様から第 3 の態様）の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

【図 3】本発明（第 1 の態様から第 3 の態様）の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

【図 4】シール強度の測定方法を説明するための模式図である。

【図 5】シール強度の測定方法を説明するための模式図である。

【図 6】シール強度の測定方法を説明するための模式図である。

【図 7】剛体振り子測定による対数減衰率 ΔE の測定方法を説明するための模式図である。

【図 8】本発明の第 2 の態様及び第 3 の態様の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

【図 9】シール強度の測定方法を説明するための模式図である。

【図 10】フィルム状の電池用包装材料を用いて電池素子を収容する工程の一例を説明した模式図である。

【図 11】示差走査熱量測定における温度差 T_1 及び温度差 T_2 を模式的に示した図である。

【図 12】動摩擦係数の測定方法を説明するための模式図である。

【図 13】引張強度の測定によって得られる、時間と引張強度との関係を示すグラフにおいて、引張強度測定開始 1 秒後から 1.5 秒間の間 $100\text{ N} / 15\text{ mm}$ 以上の状態が保持される様子の模式図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0032】

本発明の第 1 の態様の電池用包装材料は、少なくとも、基材層と、バリア層と、接着層と、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、接着層は、剛体振り子測定における 120°C での対数減衰率 ΔE が 2.0 以下であることを特徴とする。本発明の電池用包装材料においては、このような構成を備えていることにより、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた際の接着層の潰れが効果的に抑制され、高温環境において高いシール強度を発揮する。電池内部のセパレータの耐熱温度は、一般的に $120 \sim 140^\circ\text{C}$ 付近とされているため、本発明の第 1 の態様の電池用包装材料において、剛体振り子測定における 120°C での対数減衰率 ΔE が 2.0 以下であることによって、 120°C という高温環境で高いシール強度を発揮される意義が大きい。

20

【0033】

本発明の第 2 の態様の電池用包装材料は、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た電池用包装材料において、下記の方法により、温度差 T_1 と温度差 T_2 を測定した場合に、温度差 T_2 を温度差 T_1 で除して得られる値（比 T_2 / T_1 ）が、0.60 以上であることを特徴とする。本発明の第 2 の態様の電池用包装材料においては、このような構成を備えていることにより、高温環境で熱融着性樹脂層に電解液が接触し、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着性樹脂層同士が熱融着された場合にも、熱融着によって高いシール強度を発揮する。

【0034】

（温度差 T_1 の測定）

30

示差走査熱量測定により、前記熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 T_1 を測定する。なお、温度差 T_1 の測定は、下記の温度差 T_2 の測定とは異なり、電解液に浸漬するなどの処理を行っていない熱融着性樹脂層を測定対象としたものである。

（温度差 T_2 の測定）

温度 85°C の環境において、前記熱融着性樹脂層を、6 フッ化リン酸リチウムの濃度が $1\text{ mol} / \text{l}$ であり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が 1 : 1 : 1 の溶液である電解液中で 72 時間静置した後、乾燥させる。示差走査熱量測定により、乾燥後の前記熱融着性樹脂層の融解ピーク温度補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 T_2 を測定する。

40

【0035】

本発明の第 3 の態様の電池用包装材料は、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、滑剤を含んでおり、JIS K7161 : 2014 の規定に準拠して測定される、熱融着性樹脂層の引張弾性率が、 500 MPa 以上 1000 MPa 以下の範囲にあることを特徴とする。本発明の電池用包装材料においては、このような構成を備えていることにより、成形時の金型の汚染が抑制され、かつ、熱融着による高いシール強度を発揮する。

【0036】

以下、本発明の第 1 の態様から第 3 の態様について、詳述する。なお、以下の説明において、第 1 の態様から第 3 の態様についての説明であることを特に明示しない場合、これ

50

らの態様に共通する事項についての説明である。

【0037】

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。

【0038】

1. 電池用包装材料の積層構造及び物性

本発明の第1の態様の電池用包装材料10は、例えば図1に示すように、基材層1、バリア層3、接着層5、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。また、本発明の第2の態様及び第3の態様の電池用包装材料10は、例えば図8に示すように、少なくとも、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。本発明の第2の態様及び第3の態様の電池用包装材料10においても、バリア層3と熱融着性樹脂層4との間に、接着層5を備えていてもよい。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。

【0039】

本発明の電池用包装材料10は、例えば図2に示すように、基材層1とバリア層3との間に、接着剤層2を備えていてもよい。さらに、図3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を備えていてもよい。

【0040】

本発明の電池用包装材料10を構成する積層体の厚さとしては、特に制限されないが、例えば180μm以下、好ましくは160μm以下、好ましくは150μm以下、より好ましくは60～180μm程度、さらに好ましくは60～160μm程度、さらに好ましくは60～150μm程度が挙げられる。このような厚さに設定することにより、第1の態様においては、電池用包装材料の厚さを薄くして電池のエネルギー密度を高めつつ、高温環境において高いシール強度を発揮する電池用包装材料とすることができる。また、第2の態様においては、高温環境で熱融着性樹脂層に電解液が接触し、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着性樹脂層同士が熱融着された場合にも、熱融着によって高いシール強度を発揮する電池用包装材料とすることができる。さらに、第3の態様においては、電池用包装材料の厚さを薄くして電池のエネルギー密度を高めつつ、成形時の金型の汚染が抑制され、かつ、熱融着による高いシール強度を発揮する電池用包装材料とすることができる。

【0041】

本発明の第1の態様の電池用包装材料においては、熱融着性樹脂層4同士を対向させた状態で、幅7mmの金属板を用いて、試験サンプルの両側から積層方向に、温度190℃、面圧2.0MPa、時間3秒間の条件で加熱・加圧して、熱融着性樹脂層4同士を熱融着させ（図4、5参照）、次に、図6に示されるように、T字剥離となるようにして、引張試験機を用い、温度25℃の環境で、引張速度300mm/分、剥離角180°、チャック間距離50mmの条件で、引張強度測定開始から1.5秒間の間、当該熱融着した界面を剥離させて測定される引張強度（シール強度）の最大値が、125N/15mm以上であることが好ましく、130N/15mm以上であることがより好ましい。なお、当該引張強度の上限は、例えば、200N/15mm以下程度であり、好ましい範囲としては、125～200N/15mm、130～200N/15mmが挙げられる。なお、このような引張強度に設定するためには、例えば、熱融着性樹脂層を構成する樹脂の種類、組成、分子量などを調整する。

【0042】

さらに、本発明の第1の態様の電池用包装材料においては、熱融着性樹脂層4同士を対向させた状態で、幅7mmの金属板を用いて、試験サンプルの両側から積層方向に、温度190℃、面圧2.0MPa、時間3秒間の条件で加熱・加圧して、熱融着性樹脂層4同士を熱融着させ（図4、5参照）、次に、図6に示されるように、T字剥離となるように

して、引張試験機を用い、温度140℃の環境で、引張速度300mm/分、剥離角180°、チャック間距離50mmの条件で、引張強度測定開始から1.5秒間の間、当該熱融着した界面を剥離させて測定される引張強度（シール強度）の最大値が、4.0N/15mm以上であることが好ましく、4.5N/15mm以上であることがより好ましい。なお、当該引張強度の上限は、例えば、5.0N/15mm以下程度であり、好ましい範囲としては、4.0～5.0N/15mm、4.5～5.0N/15mmが挙げられる。前記の通り、電池内部のセパレータの耐熱温度は、一般的に120～140℃付近とされているため、本発明の第1の態様の電池用包装材料において、140℃という高温環境での前記引張強度（シール強度）の最大値が上記の値を充足することが好ましい。なお、このような引張強度に設定するためには、例えば、熱融着性樹脂層を構成する樹脂の種類、組成、分子量などを調整する。

10

【0043】

後述の実施例に示すように、各温度における上記引張試験は、恒温槽内で行い、所定の温度（25℃又は140℃）となった恒温槽内で、試験サンプルをチャックに取り付け、2分間保持してから測定を開始する。

【0044】

また、本発明の第2の態様の電池用包装材料は、85℃の環境において、電解液（6フッ化リン酸リチウムの濃度が1mol/lであり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が1：1：1の溶液（エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートを容積比1：1：1で混合して得られた溶液）である）に電池用包装材料を72時間接触させた後、前記熱融着性樹脂層の表面に電解液が付着した状態で、熱融着性樹脂層同士を温度190℃、面圧2.0MPa、時間3秒間の条件で熱融着させ、当該熱融着させた界面を剥離する際のシール強度が、電解液に接触させなかった場合のシール強度の85%以上（シール強度の保持率が85%以上）であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、100%であることがさらに好ましい。また、電解液に120時間接触させた後における、当該シール強度の保持率が、85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、100%であることがさらに好ましい。

20

【0045】

（シール強度の保持率の測定方法）

30

以下の方法により測定される電解液接触前のシール強度を基準（100%）として、電解液に接触させた後におけるシール強度の保持率（%）を算出する。

【0046】

<電解液接触前のシール強度の測定>

下記の<電解液接触後のシール強度の測定>において、試験サンプルに電解液を注入しないこと以外は、同様にして引張強度（シール強度）を測定する。熱融着した部分が完全に剥離されるまでの最大引張強度を、電解液接触前のシール強度とする。

【0047】

<電解液接触後のシール強度の測定>

図9の模式図に示すように、電池用包装材料を、幅（x方向）100mm×長さ（z方向）200mmの長方形に裁断して試験サンプルとする（図9a）。試験サンプルを、z方向の中心で折り返して、熱融着性樹脂層側が重なるようにする（図9b）。次に、折り返した試験サンプルのx方向の両端をヒートシールにて封止（温度190℃、面圧2.0MPa、時間3秒間）し、開口部Eを1箇所備える袋状に成形する（図9c）。次に、袋状に成形された試験サンプルの開口部Eから電解液（6フッ化リン酸リチウムの濃度が1mol/lであり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が1：1：1の溶液である溶液）を6g注入し（図9d）、開口部Eの端部をヒートシールにて封止（温度190℃、面圧2.0MPa、時間3秒間）する（図9e）。次に、袋状の試験サンプルの折り返した部分を下にして、温度85℃の環境で所定の保管時間（電解液に接触させる時間であり、72時間、120時間など）静置する。次に、

40

50

試験サンプルの端部を切断して（図9 e）、電解液を全て排出する。次に、熱融着性樹脂層の表面に電解液が付着した状態で、試験サンプルの上下面を金属板（7 mm幅）で挟み、温度190℃、面圧1.0 MPa、時間3秒間の条件で熱融着性樹脂層同士を熱融着させる（図9 f）。次に、幅（x方向）15 mmでのシール強度が測定できるように、試験サンプルを両刃型サンプルカッターで幅15 mmに切りとる（図9 f、g）。次に、T字剥離となるようにして、引張試験機を用い、温度25℃の環境で、引張速度300 mm/分、剥離角180°、チャック間距離50 mmの条件で熱融着した界面を剥離させて、引張強度（シール強度）を測定する（図6）。熱融着した部分が完全に剥離されるまでの最大引張強度を、電解液接触後のシール強度とする。

【0048】

10

また、本発明の第3の態様の電池用包装材料は、以下の方法により、引張強度を測定した場合に、引張強度が、引張強度測定開始1秒後から1.5秒間の間は100 N/15 mm以上の状態が保持されることが好ましく、110~160 N/15 mmの状態が保持されることがより好ましく、120~160 N/15 mmの状態が保持されることがさらに好ましい。なお、引張強度が、引張強度測定開始1秒後から100 N/15 mm以上の状態が保持される時間は、少なくとも1.5秒間であればよく、保持される時間が例えば2秒間、3秒間、9秒間と長くなるほど、シール強度が高いといえる。

【0049】

引張強度の測定によって得られる、時間と引張強度との関係を示すグラフにおいて、引張強度が、引張強度測定開始1秒後から1.5秒間の間100 N/15 mm以上の状態が保持される様子の模式図を図13に示す。

20

【0050】

（引張強度（シール強度）の測定方法）

電池用包装材料の熱融着性樹脂層4同士を対向させた状態で、温度190℃、面圧1.0 MPa、時間3秒間の条件で熱融着性樹脂層同士を熱融着させる。次に、引張試験機を用い、温度25℃及び相対湿度50%の環境で、引張速度300 mm/分、剥離角180°、チャック間距離50 mmの条件で、引張強度測定開始から1.5秒間以上、当該熱融着した界面を剥離させて引張強度（シール強度（N/15 mm））を測定する。より具体的な条件は、実施例に記載の条件を採用する。

【0051】

30

2. 電池用包装材料を形成する各層

〔基材層1〕

基材層1は、第1から第3の実施態様で共通する。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。基材層1を形成する素材としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、珪素樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート及びこれらの混合物や共重合物などの樹脂フィルムが挙げられる。これらの中でも、好ましくはポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂が挙げられ、より好ましくは2軸延伸ポリエステル樹脂、2軸延伸ポリアミド樹脂が挙げられる。ポリエステル樹脂としては、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、共重合ポリエステルなどが挙げられる。また、ポリアミド樹脂としては、具体的には、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6とナイロン66との共重合体、ナイロン6, 10、ポリアミドMXD6（ポリメタキシリレンアジパミド）などが挙げられる。

40

【0052】

基材層1は、1層の樹脂フィルムから形成されていてもよいが、耐ピンホール性や絶縁性を向上させるために、2層以上の樹脂フィルムで形成されていてもよい。具体的には、ポリエステルフィルムとナイロンフィルムとを積層させた多層構造、ナイロンフィルムを複数積層させた多層構造、ポリエステルフィルムを複数積層させた多層構造などが挙げら

50

れる。基材層1が多層構造である場合、2軸延伸ナイロンフィルムと2軸延伸ポリエステルフィルムの積層体、2軸延伸ナイロンフィルムを複数積層させた積層体、2軸延伸ポリエステルフィルムを複数積層させた積層体が好ましい。例えば、基材層1を2層の樹脂フィルムから形成する場合、ポリエステル樹脂とポリエステル樹脂を積層する構成、ポリアミド樹脂とポリアミド樹脂を積層する構成、又はポリエステル樹脂とポリアミド樹脂を積層する構成にすることが好ましく、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートを積層する構成、ナイロンとナイロンを積層する構成、又はポリエチレンテレフタレートとナイロンを積層する構成にすることがより好ましい。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、当該積層構成においては、ポリエステル樹脂が最外層に位置するように基材層1を積層することが好ましい。基材層1を多層構造とする場合、各層の厚さとして、好ましくは2～25 μm程度が挙げられる。

10

【0053】

基材層1を多層の樹脂フィルムで形成する場合、2以上の樹脂フィルムは、接着剤又は接着性樹脂などの接着成分を介して積層させればよく、使用される接着成分の種類や量などについては、後述する接着剤層2の場合と同様である。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、共押出し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、接着層としてポリウレタン系接着剤を用いることが好ましい。このとき、接着層の厚さとして

20

【0054】

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、滑剤が付着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、後述の熱融着性樹脂層4で例示したものと同一ものが挙げられる。

【0055】

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。

30

【0056】

基材層1の中には、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。

【0057】

基材層1の全体の厚さについては、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。

【0058】

[接着剤層2]

接着剤層2は、第1から第3の実施態様で共通する。本発明の電池用包装材料10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。

40

【0059】

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。さらに、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、熱熔融型、熱圧型などのいずれであってもよい。

【0060】

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

50

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など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；フェノール樹脂系樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ポリアミドなどのポリアミド系樹脂；ポリオレフィン、カルボン酸変性ポリオレフィン、金属変性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；尿素樹脂、メラミン樹脂などのアミノ樹脂；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などのゴム；シリコーン系樹脂などが挙げられる。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。

10

【0061】

接着剤層2の厚さについては、接着機能を発揮すれば特に制限されないが、例えば、1～10 μm 程度、好ましくは2～5 μm 程度が挙げられる。

【0062】

[バリア層3]

バリア層3は、第1から第3の実施態様で共通する。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、金属層、すなわち、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、チタンなどが挙げられ、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、アルミニウム合金箔により形成することがさらに好ましい。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合金箔により形成することがより好ましい。

20

【0063】

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電池用包装材料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。

30

【0064】

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。

【0065】

バリア層3の厚さは、水蒸気などのバリア機能を発揮すれば特に制限されないが、電池用包装材料の厚さを薄くする観点からは、好ましくは約100 μm 以下、より好ましくは10～100 μm 程度、さらに好ましくは10～80 μm 程度、さらに好ましくは20～50 μm 程度、さらに好ましくは30～50 μm 程度が挙げられる。

40

【0066】

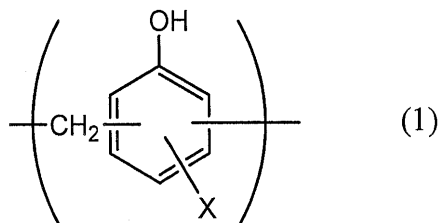
また、バリア層3は、接着の安定化、溶解や腐食の防止などのために、少なくとも一方の面、好ましくは両面が化成処理されていることが好ましい。ここで、化成処理とは、バリア層の表面に耐酸性皮膜を形成する処理をいう。化成処理としては、例えば、硝酸クロム、フッ化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、蔞酸クロム、重リン酸クロム、クロム酸アセチルアセテート、塩化クロム、硫酸カリウムクロムなどのクロム化合物を用いたクロメート処理；リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、ポリリン酸などのリン酸化合物を用いたリン酸処理；下記一般式（1）～（4）で表される繰り返し単位を

50

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。

【００６７】

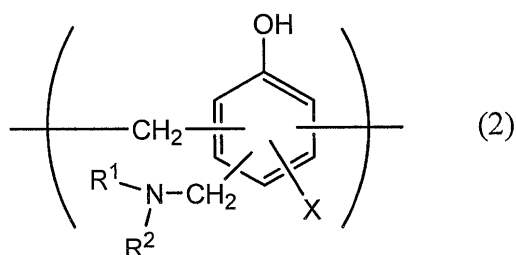
【化１】



10

【００６８】

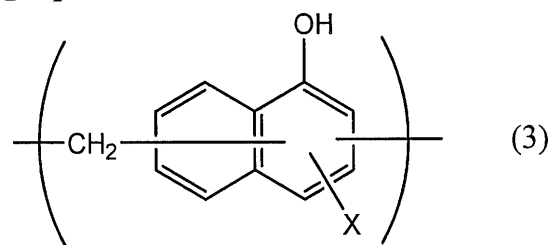
【化２】



20

【００６９】

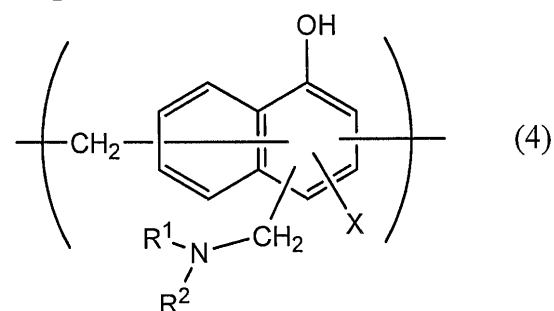
【化３】



30

【００７０】

【化４】



40

【００７１】

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、アリル基又はベンジル基を示す。また、R¹及びR²は、それぞれ同一又は異なって、ヒドロキシ基、アルキル基、又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の直鎖又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

50

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の直鎖又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、異なってもよい。一般式(1)~(4)において、Xは、水素原子、ヒドロキシ基又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。

【0072】

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、ポリアリルアミン又はその誘導体、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。

【0073】

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合金箔の内層側の面を、まず、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法、酸活性化法など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クロム塩、リン酸チタン塩、リン酸ジルコニウム塩、リン酸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(水溶液)、あるいは、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(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など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、浸漬法など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、リン酸クロム塩系処理液で処理した場合は、リン酸クロム、リン酸アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、フッ化アルミニウムなどからなる耐酸性皮膜となり、リン酸亜鉛塩系処理液で処理した場合は、リン酸亜鉛水和物、リン酸アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、フッ化アルミニウムなどからなる耐酸性皮膜となる。

【0074】

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合金箔の内層側の面を、まず、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法、酸活性化法など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。

【0075】

また、耐酸性皮膜の他の一例としては、リン酸塩系、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。

【0076】

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など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、熱融着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、フェノール樹脂、フッ化クロム（I I I）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。

【0077】

また、耐酸性皮膜は、酸化セリウムと、リン酸又はリン酸塩と、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、前記リン酸又はリン酸塩が、前記酸化セリウム100質量部に対して、1～100質量部程度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及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。

10

【0078】

さらに、前記アニオン性ポリマーが、ポリ（メタ）アクリル酸又はその塩、あるいは（メタ）アクリル酸又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。

20

【0079】

また、前記リン酸又はリン酸塩が、縮合リン酸又は縮合リン酸塩であることが好ましい。

【0080】

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を行ってもよい。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で使用して行ってもよい。化成処理の中でも、クロメート処理や、クロム化合物、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化成処理などが好ましい。クロム化合物の中でも、クロム酸化合物が好ましい。

30

【0081】

耐酸性皮膜の具体例としては、リン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、及びトリアジンチオールのうち少なくとも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。

【0082】

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、アルミニウム合金箔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、又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。

40

【0083】

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^+ 及び Cr^+ の少なくとも一方に由来するピークが検出される。

【0084】

アルミニウム合金箔の表面に、リン、クロム及びセリウムからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む耐酸性皮膜を備えていることが好ましい。なお、電池用包装材料のアルミニウム合金箔の表面の耐酸性皮膜中に、リン、クロム及びセリウムからなる群より選択される少なくとも1種の元素が含まれることは、X線光電子分光を用いて確認す

50

ることができる。具体的には、まず、電池用包装材料において、アルミニウム合金箔に積層されている熱融着性樹脂層、接着剤層などを物理的に剥離する。次に、アルミニウム合金箔を電気炉に入れ、約300℃、約30分間で、アルミニウム合金箔の表面に存在している有機成分を除去する。その後、アルミニウム合金箔の表面のX線光電子分光を用いて、これら元素が含まれることを確認する。

【0085】

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1m²当たり、クロム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。

10

【0086】

耐酸性皮膜の厚さとしては、特に制限されないが、皮膜の凝集力や、バリア層3や熱融着性樹脂層との密着力の観点から、好ましくは1nm～10μm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、耐酸性皮膜の厚さは、透過電子顕微鏡による観察、又は、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。

20

【0087】

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。

【0088】

[熱融着性樹脂層4]

熱融着性樹脂層4については、最初に第1から第3の実施態様に共通する事項について説明し、各実施態様に特有の事項については、それぞれの項目として説明する。

30

【0089】

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。

【0090】

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は、ポリオレフィン骨格を含んでいてもよく、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。

40

【0091】

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；エチレンーブテンープロピレンのターポリマ

50

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。

【0092】

前記環状ポリオレフィンとは、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-メチルー1-ペンテン、ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。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、ノルボルネンなどの環状アルケン；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、ノルボルナジエンなどの環状ジエンなどが挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくは環状アルケン、さらに好ましくはノルボルネンが挙げられる。

10

【0093】

前記酸変性ポリオレフィンとは、前記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。

【0094】

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。カルボン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、変性に使用されるカルボン酸としては、前記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。

20

【0095】

これらの樹脂成分の中でも、好ましくはポリプロピレンなどのポリオレフィン、カルボン酸変性ポリオレフィン；さらに好ましくはポリプロピレン、酸変性ポリプロピレンが挙げられる。

【0096】

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。さらに、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。

30

【0097】

熱融着性樹脂層4の中には、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。

【0098】

(1) 第1の実施態様について

第1の実施態様において、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には、滑剤が含まれていることが好ましい。なお、熱融着性樹脂層4に滑剤が含まれている場合、滑剤は熱融着性樹脂層4の内部に存在していてもよいし、表面に存在していてもよいし、両方に存在していてもよい。

40

【0099】

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

50

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、エ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使用してもよい。

【0100】

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、好ましくは約 3 mg/m^2 以上、より好ましくは $4\sim 15\text{ mg/m}^2$ 程度、さらに好ましくは $5\sim 14\text{ mg/m}^2$ 程度が挙げられる。

【0101】

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。

【0102】

また、第1の態様において、熱融着性樹脂層4の厚さとしては、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、好ましくは約 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $15\sim 45\text{ }\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $15\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 程度が挙げられる。

【0103】

(2) 第2の実施態様について

本発明の第2の態様においては、下記の方法により、温度差 T_1 と温度差 T_2 を測定した場合に、温度差 T_2 を温度差 T_1 で除して得られる値(比 T_2/T_1)が、 0.60 以上であることを特徴としている。下記の温度差 T_1 、 T_2 の測定内容から理解されたとおり、当該比 T_2/T_1 が、上限値である 1.0 に近い程、熱融着性樹脂層が電解液に接触する前後における融解ピークの開始点(補外融解開始温度)と終了点(補外融解終了温度)の幅の変化が小さいことを意味している(図11の模式図を参照)。すなわち、 T_2 の値は、通常、 T_1 の値以下である。融解ピークの補外融解開始温度と補外融解終了温度の幅の変化が大きくなる要因としては、熱融着性樹脂層を構成している樹脂に含まれる低分子量の樹脂が、電解液に接触することにより電解液中に溶出し、電解液に接触した後の熱融着性樹脂層の融解ピークの補外融解開始温度と補外融解終了温度の幅が、電解液に接触する前に比して、小さくなることが挙げられる。融解ピークの補外融解開始温度と補外融解終了温度の幅の変化を小さくするための方法の一つとして、熱融着性樹脂層を構成している樹脂に含まれる低分子量の樹脂の割合を調整する方法が挙げられる。

【0104】

(温度差 T_1 の測定)

JIS K7121:2012の規定に準拠して、示差走査熱量測定(DSC)を用いて、上記の各電池用包装材料の熱融着性樹脂層に用いたポリプロピレンについて、DSC曲線を得る。得られたDSC曲線から、熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 T_1 を測定する。

【0105】

(温度差 T_2 の測定)

温度 85°C の環境で、熱融着性樹脂層に用いたポリプロピレンを、6フッ化リン酸リチウムの濃度が 1mol/l であり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が $1:1:1$ の溶液である電解液中で72時間静置した後、十分に乾燥させる。次に、JIS K7121:2012の規定に準拠して、示差走査熱量測定(DSC)を用いて、乾燥後のポリプロピレンについて、DSC曲線を得る。次に、得られたDSC曲線から、乾燥後の熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 T_2 を測定する。

【0106】

融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度の測定にあたり、示差走査熱量分析計としては、市販品を用いることができる。また、DSC曲線としては、試験サンプルを -50°C で10分間保持した後、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温(1回目)し、 200°C で10分間保持した後、降温速度 $-10^\circ\text{C}/\text{分}$ で -50°C まで降温し、 -50°C で10分間保持した後、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温(2回目)し、 200°C で10分間保持し、2回目に 200°C まで昇温する際のDSC曲線を用いる。また、温度差 T_1 及び温度差 T_2 を測定する際、それぞれのDSC曲線において、 $120\sim160^\circ\text{C}$ の範囲に現れる融解ピークのうち、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークについて解析を行う。ピークが重なって2個以上存在していた場合にも、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークについてのみ解析を行う。

【0107】

また、補外融解開始温度は、融解ピーク温度の開始点を意味し、低温($65\sim75^\circ\text{C}$)側のベースラインを高温側に延長した直線と、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークの低温側の曲線に、勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度とする。補外融解終了温度は、融解ピーク温度の終了点を意味し、高温(170°C)側のベースラインを低温側に延長した直線と、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークの高温側の曲線に、勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度とする。

【0108】

本発明の第2の態様において、高温環境で熱融着性樹脂層に電解液が接触し、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着性樹脂層同士が熱融着された場合にも、熱融着によって、より一層高いシール強度を発揮する観点から、温度差 T_2 を温度差 T_1 で除して得られる値(比 T_2/T_1)としては、好ましくは 0.70 以上、より好ましくは 0.75 以上が挙げられ、好ましい範囲としては、 $0.70\sim1.0$ 程度、 $0.75\sim1.0$ 程度が挙げられる。また、上限は、例えば 1.0 である。なお、このような比 T_2/T_1 に設定するためには、例えば、熱融着性樹脂層4を構成する樹脂の種類、組成、分子量などを調整する。

【0109】

また、第2の態様において、高温環境で熱融着性樹脂層に電解液が接触し、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着性樹脂層同士が熱融着された場合にも、熱融着によって、より一層高いシール強度を発揮する観点から、温度差 T_2 と温度差 T_1 の差の絶対値 $|T_2 - T_1|$ としては、好ましくは約 10°C 以下、より好ましくは約 8°C 以下、さらに好ましくは約 7.5°C 以下が挙げられ、好ましい範囲としては、 $0\sim10^\circ\text{C}$ 程度、 $0\sim8^\circ\text{C}$ 程度、 $0\sim7.5^\circ\text{C}$ 程度、 $1\sim10^\circ\text{C}$ 程度、 $1\sim8^\circ\text{C}$ 程度、 $1\sim7.5^\circ\text{C}$ 程度、 $2\sim10^\circ\text{C}$ 程度、 $2\sim8^\circ\text{C}$ 程度、 $2\sim7.5^\circ\text{C}$ 程度、 $5\sim10^\circ\text{C}$ 程度、 $5\sim8^\circ\text{C}$ 程度、 $5\sim7.5^\circ\text{C}$ 程度が挙げられる。なお、当該差の絶対値 $|T_2 - T_1|$ の下限値は、例えば、 0°C 、 1°C 、 2°C 、 5°C などである。なお、当該差の絶対値 $|T_2 - T_1|$ に設定するためには、例えば、熱融着性樹脂層4を構成する樹脂の種類、組成、分子量などを調整する。

【0110】

また、第2の態様において、温度差 T_1 としては、好ましくは $31\sim38^\circ\text{C}$ 程度、より好ましくは $32\sim36^\circ\text{C}$ 程度が挙げられる。温度差 T_2 としては、好ましくは $25\sim30$

℃程度、より好ましくは26～29℃程度が挙げられる。なお、このような温度差 T_1 、 T_2 に設定するためには、例えば、熱融着性樹脂層4を構成する樹脂の種類、組成、分子量などを調整する。

【0111】

また、第2の態様では、温度差 T_1 の測定における熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度としては、例えば123～130℃程度が挙げられ、補外融解終了温度としては、例えば156～165℃程度が挙げられる。また、温度差 T_1 の測定における熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度としては、例えば125～132℃程度が挙げられ、補外融解終了温度としては、例えば151～160℃程度が挙げられる。

10

【0112】

第2の実施態様においても、第1の態様と同じく、電池用包装材料の成形性を高める観点から、熱融着性樹脂層4には、滑剤が含まれていることが好ましい。なお、熱融着性樹脂層4に滑剤が含まれている場合、滑剤は熱融着性樹脂層4の内部に存在していてもよいし、表面に存在していてもよいし、両方に存在していてもよい。第2の実施態様においても、第1の実施態様で例示した滑剤と同じものが好ましく例示される。

【0113】

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

20

【0114】

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。

【0115】

また、第2の態様において、熱融着性樹脂層4の厚さとしては、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、高温環境で熱融着性樹脂層に電解液が接触し、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着性樹脂層同士が熱融着された場合にも、熱融着によって、より一層高いシール強度を発揮する観点から、下限は、好ましくは約10μm以上、より好ましくは約15μm以上が挙げられ、上限は、好ましくは約60μm以下、より好ましくは約45μm以下が挙げられる。熱融着性樹脂層の厚さの好ましい範囲としては、10～60μm程度、10～45μm程度、15～60μm程度、15～45μm程度が挙げられる。

30

【0116】

(3) 第3の実施態様について

本発明の第3の態様においては、熱融着性樹脂層4は滑剤を含んでおり、熱融着性樹脂層4の引張弾性率が、500～1000MPaの範囲にあることを特徴としている。前述の通り、電池用包装材料を成形する金型として、表面平滑性の高い（例えば、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、表面のRz（最大高さ粗さ）が0.8μmの金型）ステンレス鋼製の金型が用いられる場合、金型と熱融着性樹脂層4との接触面積が大きくなるため、熱融着性樹脂層4の表面に位置する滑剤が削られやすく、熱融着性樹脂層4の表面部分に位置する滑剤が金型に転移しやすくなり、金型を汚染し、電池の連続生産性が低下するという問題がある。これに対して、本発明の第3の態様の電池用包装材料においては、熱融着性樹脂層4の引張弾性率がこのような特定の範囲内にあることにより、表面平滑性の高い金型によって成形された場合にも、熱融着性樹脂層4の表面に位置する滑剤が削られにくいため、電池用包装材料の成形時の金型の汚染が抑制され、熱融着による高いシール強度を発揮することができる。特に、熱融着性樹脂層4の引張弾性率が500MPa以上であることにより、成形時の金型の汚染が効果的に抑制される。すなわち、熱融着性樹脂層4の引張弾性率が500MPa以上であることにより、熱融着性樹脂層4の表面に位置する滑剤が金型によって削

40

50

られにくいため、熱融着性樹脂層4の表面部分に位置する滑剤が金型に転移しにくく、金型の汚染が効果的に抑制される。また、熱融着性樹脂層4の引張弾性率が1000MPa以下であることにより、熱融着によって高いシール強度が発揮される。すなわち、熱融着性樹脂層4の引張弾性率が1000MPa以下であることにより、熱融着性樹脂層4が脆くなりにくくなるため、熱融着によって高いシール強度が発揮される。熱融着性樹脂層4の引張弾性率が1000MPaを超えると、熱融着性樹脂層4が脆くなりやすく、接着層5を介して積層するバリア層3との間で剥離しやすくなりシール強度が低下したり、冷間成形工程での延伸により延伸部分に白化やクラックが発生し電池性能が低下してしまう。また、熱融着性樹脂層4の引張弾性率が1000MPaを超えると押出性が低下するため、生産性が低下する要因となる。従って、本発明の電池用包装材料においては、熱融着性樹脂層4の引張弾性率が、500～1000MPaの範囲にあることにより、金型の汚染抑制効果と熱融着によるシール強度の向上効果が好適に発揮される。なお、熱融着性樹脂層4は、熱融着性樹脂層4を構成する樹脂の分子量、メルトマスフローレート(MFR)などを調整することにより、引張弾性率を調整することができる。

10

【0117】

第3の態様において、成形時の金型の汚染をより一層効果的に抑制しつつ、熱融着によってより高いシール強度を発揮する観点から、熱融着性樹脂層4の引張弾性率としては、好ましくは500～800MPa程度、より好ましくは500～750MPa程度、さらに好ましくは500～700MPa程度、特に好ましくは510～700MPa程度が挙げられる。なお、このような引張弾性率に設定するためには、例えば、熱融着性樹脂層4を構成する樹脂の種類、組成、分子量などを調整する。

20

【0118】

第3の態様において、熱融着性樹脂層4の引張弾性率は、JIS K7161:2014の規定に準拠して測定された値である。

【0119】

また、第3の態様において、成形時の金型の汚染をより一層効果的に抑制しつつ、成形性を向上させる観点からは、熱融着性樹脂層4とステンレス鋼板(JIS B0659-1:2002 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、Rz(最大高さ粗さ)が0.8μmの表面を備える)との、動摩擦係数としては、好ましくは0.25以下、より好ましくは0.20以下、さらに好ましくは0.17以下が挙げられる。動摩擦係数の下限としては、通常、0.08が挙げられる。当該動摩擦係数の好ましい範囲としては、0.08～0.25程度、0.08～0.20程度、0.08～0.17程度が挙げられる。動摩擦係数の具体的な測定方法は、実施例に示す。

30

【0120】

第3の態様においては、熱融着性樹脂層4に滑剤が含まれており、第3の態様の電池用包装材料が成形に供される際には、熱融着性樹脂層4の表面に滑剤が存在する。熱融着性樹脂層4の表面の滑剤の存在量としては、特に制限されないが、好ましくは約3mg/m²以上、より好ましくは4～15mg/m²程度、さらに好ましくは5～14mg/m²程度が挙げられる。熱融着性樹脂層4の表面の滑剤の存在量をこのような値に設定することにより、例えば前述の動摩擦係数を0.25以下に好適に調整することができる。なお、熱融着性樹脂層又は基材層の表面の滑剤量は、それぞれ、熱融着性樹脂層又は基材層の表面の所定面積を溶剤で洗い流し、得られた洗浄液中(溶剤)に含まれる滑剤量を、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)を用いて定量することができる。

40

【0121】

第3の実施態様においても、第1の実施態様で例示した滑剤と同じものが好ましく例示される。

【0122】

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。

50

【0123】

第3の態様において、熱融着性樹脂層4の厚さとしては、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、熱融着によって、より一層高いシール強度を発揮する観点から、下限は、好ましくは約30 μm以上、より好ましくは約35 μm以上が挙げられ、上限は、好ましくは約60 μm以下、より好ましくは約45 μm以下が挙げられる。熱融着性樹脂層の厚さの好ましい範囲としては、30～60 μm程度、30～45 μm程度、35～60 μm程度、35～45 μm程度が挙げられる。

【0124】

[接着層5]

(1) 第1の実施態様について

本発明の第1の態様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を強固に接着し、高温環境において高いシール強度を発揮させるために設けられる層である。一方、第2の態様及び第3の態様において、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。

【0125】

本発明の第1の態様において、接着層5は、剛体振り子測定における120℃での対数減衰率ΔEが2.0以下であることを特徴としている。本発明においては、120℃における当該対数減衰率ΔEが2.0以下であることにより、電池用包装材料によって電池素子を封止する際、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた時の接着層の潰れが効果的に抑制され、高温環境における高いシール強度が発揮される。

【0126】

剛体振り子測定における120℃での対数減衰率は、120℃という高温環境における樹脂の硬度を表す指標であり、対数減衰率が小さくなるほど樹脂の硬度が高いことを意味している。剛体振り子測定においては、樹脂の温度を低温から高温へ上昇させた時の振り子の減衰率を測定する。剛体振り子測定では、一般に、エッジ部を測定対象物の表面に接触させ、左右方向へ振り子運動させて、測定対象物に振動を付与する。本発明の第1の態様においては、120℃という高温環境における対数減衰率が2.0以下という硬い接着層5をバリア層3と熱融着性樹脂層4との間に配置していることにより、電池用包装材料の熱融着時の接着層5の潰れ（薄肉化）が抑制され、さらに、高温環境において高いシール強度を発揮することができる。

【0127】

なお、対数減衰率ΔEは、以下の式によって算出される。

$$\Delta E = [\ln(A_1/A_2) + \ln(A_2/A_3) + \cdots + \ln(A_n/A_{n+1})] / n$$

A：振幅

n：波数

【0128】

本発明の第1の態様の電池用包装材料において、熱融着性樹脂層4同士を熱融着させた際の接着層5の潰れを効果的に抑制し、さらに、高温環境において高いシール強度を発揮する観点から、120℃における当該対数減衰率ΔEとしては、好ましくは1.4～2.0程度、より好ましくは1.4～1.6程度が挙げられる。なお、当該対数減衰率ΔEに設定するためには、例えば、接着層5を構成する樹脂の種類、組成、分子量などを調整する。

【0129】

対数減衰率ΔEの測定においては、市販の剛体振り子型物性試験器を用い、接着層5に押し当てるエッジ部として円筒型のシリンダエッジ、初期の振幅を0.3 degree、30℃から200℃の温度範囲で昇温速度3℃/分の条件で接着層5に対して剛体振り子物性試験を行う。そして、120℃における対数減衰率に基づき、接着層5の発揮する潰れの抑制及び高温環境の熱融着によるシール強度の向上効果の基準を定めた。なお、対数減衰率ΔEを測定する接着層については、電池用包装材料を15%塩酸に浸漬して、基材

10

20

30

40

50

層及びアルミニウム箔を溶解させ、接着層と熱融着性樹脂層のみとなったサンプルを十分に乾燥させて測定対象とする。

【0130】

また、電池から電池用包装材料を取得して、接着層5の対数減衰率 ΔE を測定することもできる。電池から電池用包装材料を取得して、接着層5の対数減衰率 ΔE を測定する場合、成形によって電池用包装材料が引き伸ばされていない天面部からサンプルを切り出して測定対象とする。

【0131】

また、本発明の第1の態様の電池用包装材料においては、電池用包装材料を構成している積層体の熱融着性樹脂層を対向させ、温度190℃、面圧2.0MPa、時間3秒間の条件で積層方向に加熱加圧した後において、接着層の厚さの残存割合が40%以上であることが好ましく、42%以上であることが好ましく、45%以上であることがより好ましく、好ましい範囲としては40～50%、42～50%、45～50%が挙げられる。なお、当該厚さの残存割合の上限は、通常、50%程度である。当該厚さの残存割合は、以下の方法により測定された値である。なお、熱融着性樹脂層同士を熱融着する際の面圧として、2.0MPaは一般的な圧力よりも高い圧力であり、このような高い圧力において、接着層の厚さの残存割合が40%以上であれば、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた際の接着層の潰れた効果的に抑制されていると評価することができる。なお、当該厚さの残存割合に設定するためには、例えば、接着層5を構成する樹脂の種類、組成、分子量などを調整する。

【0132】

＜接着層の厚さの残存割合の測定＞

電池用包装材料を長さ150mm×幅60mmに裁断して、試験サンプルを作製する。次に、試験サンプルの熱融着性樹脂層同士を対向させる。次に、その状態で、幅7mmの金属板を用いて、試験サンプルの両側から積層方向に、温度190℃、面圧2.0MPa、時間3秒間の条件で加熱・加圧して、熱融着性樹脂層同士を熱融着させる。次に、試験サンプルの熱融着させた部分を、ミクロトームを用いて積層方向に裁断して、露出した断面について、接着層の厚さを測定する。熱融着させる前の試験サンプルについても、同様にして、ミクロトームを用いて積層方向に裁断して、露出した断面について、接着層の厚さを測定する。熱融着前の接着層の厚さに対する、熱融着後の接着層の厚さの割合を算出して、接着層の厚さの残存割合(%)を測定する。

【0133】

また、電池から電池用包装材料を取得して、接着層5の厚さの残存割合を測定することもできる。電池から電池用包装材料を取得して、接着層5の厚さの残存割合を測定する場合、成形によって電池用包装材料が引き伸ばされていない天面部からサンプルを切り出して測定対象とする。

【0134】

第1の実施態様において、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を構成する樹脂としては、前述の対数減衰率 ΔE を有すれば特に制限されないが、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた際の接着層の潰れを効果的に抑制し、高温環境において高いシール強度を発揮する観点からは、酸変性ポリオレフィンが挙げられる。すなわち、本発明において、接着層5を構成する樹脂は、酸変性ポリオレフィンを含んでいることが好ましい。接着層5を構成する樹脂は、ポリオレフィン骨格を含んでいてもよく、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を構成す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1760 cm^{-1} 付近と波数1780 cm^{-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。

【0135】

接着層5の対数減衰率 ΔE は、例えば、接着層5を構成している樹脂のメルトマスフローレート(MFR)、分子量、融点、軟化点、分子量分布、結晶化度などにより調整可能である。

【0136】

第1の態様の接着層5において、酸変性ポリオレフィンとは、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。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。

【0137】

また、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。カルボン酸変性される環状ポリオレフィンについては、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、ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。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、ノルボルネンなどの環状アルケン；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、ノルボルナジエンなどの環状ジエンなどが挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくは環状アルケン、さらに好ましくはノルボルネンが挙げられる。前記と同様である。変性に使用されるカルボン酸としては、前記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。

【0138】

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、より好ましくは酸変性ポリプロピレン、特に好ましくは無水マレイン酸変性ポリプロピレンが挙げられる。

【0139】

第1の態様の接着層5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。

【0140】

第1の態様において、接着層5の厚さについては、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた際の接着層の潰れを効果的に抑制し、高温環境において高いシール強度を発揮する観点から、好ましくは約50 μm 以下、より好ましくは2～50 μm 程度、さらに好ましくは10～45 μm 程度、特に好ましくは20～45 μm 程度が挙げられる。

【0141】

(2) 第2の実施態様及び第3の実施態様について

第2の態様及び第3の態様の接着層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、その接着機構、接着剤成分の種類などは、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。また、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、カルボン酸変性ポリオレフィン、カルボ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も使用できる。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、ポリオレフィンとしては、カルボン酸変性ポリオレフ

インが好ましく、カルボン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は、ポリオレフィン骨格を含んでいてもよく、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 1760 cm^{-1} 付近と波数 1780 cm^{-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。

【0142】

さらに、第2の態様及び第3の態様において、電池用包装材料の厚さを薄くしつつ、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ってもよい。酸変性ポリオレフィンとしては、好ましくは、熱融着性樹脂層4で例示したカルボン酸変性ポリオレフィン、カルボン酸変性環状ポリオレフィンと同じものが例示できる。

【0143】

また、硬化剤としては、酸変性ポリオレフィンを硬化させるものであれば、特に限定されない。硬化剤としては、例えば、エポキシ系硬化剤、多官能イソシアネート系硬化剤、カルボジイミド系硬化剤、オキサゾリン系硬化剤などが挙げられる。

【0144】

エポキシ系硬化剤は、少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物であれば、特に限定されない。エポキシ系硬化剤としては、例えば、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のエポキシ樹脂が挙げられる。

【0145】

多官能イソシアネート系硬化剤は、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、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。

【0146】

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。

【0147】

オキサゾリン系硬化剤は、オキサゾリン骨格を有する化合物であれば、特に限定されない。オキサゾリン系硬化剤としては、具体的には、日本触媒社製のエポクロスシリーズなどが挙げられる。

【0148】

第2の態様及び第3の態様において、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。

【0149】

第2の態様及び第3の態様の接着層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。

【0150】

第2の態様及び第3の態様の接着層5の厚さについては、接着層としての機能を発揮す

10

20

30

40

50

れば特に制限されないが、接着剤層2で例示した接着剤を用いる場合であれば、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、熱融着性樹脂層4で例示した樹脂を用いる場合であれば、好ましくは2～50 μm 程度、より好ましくは10～45 μm 、さらに好ましくは20～45 μm 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30 μm 以下、より好ましくは0.1～20 μm 程度、さらに好ましくは0.5～5 μm 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、加熱など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。

【0151】

10

〔表面被覆層6〕

表面被覆層6は、第1から第3の実施態様で共通する。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、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。

【0152】

表面被覆層6は、例えば、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ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樹脂、2液硬化型エポキシ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。

20

【0153】

添加剤としては、例えば、粒径が0.5 nm～5 μm 程度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、有機物などが挙げられる。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、バルーン状などが挙げられる。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、ニッケルなどが挙げられる。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おいてもよい。

30

【0154】

40

表面被覆層中の添加剤の含有量としては、特に制限されないが、好ましくは0.05～1.0質量%程度、より好ましくは0.1～0.5質量%程度が挙げられる。

【0155】

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。

【0156】

表面被覆層6の厚さとしては、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、0.5～10 μm 程度、好ましくは1～5 μm 程度が挙げられる。

【0157】

50

3. 電池用包装材料の製造方法

本発明の第1の態様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、本発明の第1の態様の電池用包装材料の製造方法においては、少なくとも、基材層と、バリア層と、接着層と、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、接着層として、剛体振り子測定における120℃での対数減衰率 ΔE が2.0以下となるものを用いる。積層体の各層の構成及び対数減衰率 ΔE については、前述の通りである。

【0158】

本発明の第2の態様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、本発明の第2の態様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、熱融着性樹脂層として、前記の方法により、温度差 T_1 と温度差 T_2 を測定した場合に、温度差 T_2 を温度差 T_1 で除して得られる値が、0.60以上であるものを用いる。積層体の各層の構成については、前述の通りである。

【0159】

本発明の第3の態様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、本発明の第3の態様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、熱融着性樹脂層は、滑剤を含んでおり、熱融着性樹脂層として、JIS K7161:2014の規定に準拠して測定される引張弾性率が、500MPa以上1000MPa以下の範囲にあるものを用いる。積層体の各層の構成については、前述の通りである。

【0160】

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。

【0161】

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（フィルム）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を貼り合わせる方法（サンドイッチラミネート法）などが挙げられる。

【0162】

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。

【0163】

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 / 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 又は接着層 5 の接着性を強固にするために、さらに、熱ロール接触式、熱風式、近赤外線式又は遠赤外線式など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 分間～ 5 分間が挙げられる。

【0164】

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）適性など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、オゾン処理などの表面活性化処理を施

10

【0165】

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、電解質など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。

【0166】

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の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熱融着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。

20

【0167】

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、キャパシターなどが挙げられる。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。

30

【0168】

本発明の第 1 の態様の電池用包装材料は、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた際の接着層の潰れが効果的に抑制されており、高温環境において高いシール強度を発揮する。このため、本発明の第 1 の態様の電池用包装材料は、高温環境での電池素子の高い密封性が求められる車両用電池やモバイル機器用電池に用いられる電池用包装材料として、特に好適に用いることができる。

40

【0169】

本発明の第 2 の態様の電池用包装材料は、高温環境で熱融着性樹脂層に電解液が接触し、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着性樹脂層同士が熱融着された場合にも、熱融着によって高いシール強度を発揮する。このため、本発明の第 2 の態様の電池用包装材料は、高温環境でエージング工程が行われる、車両用電池やモバイル機器用電池に用いられる電池用包装材料として、特に好適に用いることができる。

【0170】

本発明の第 3 の態様の電池用包装材料は、成形時の金型の汚染が抑制され、かつ、熱融着による高いシール強度を発揮する。このため、本発明の第 3 の態様の電池用包装材料は、滑剤による金型の汚染が問題となりやすく、高いシール強度が求められる、車両用電池

50

や定置用電池などの大型電池に用いられる電池用包装材料として、特に好適に用いることができる。

【実施例】

【0171】

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。ただし、本発明は、実施例に限定されない。

【0172】

＜第1の態様の電池用包装材料の製造＞

実施例1A－3A及び比較例1A－3A

基材層として、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ12 μ m）及び延伸ナイロン（ONy）フィルム（厚さ15 μ m）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 μ m）、ONyフィルムと接着させた。また、バリア層として、アルミニウム合金箔（JISH 4160：1994 A8021H－O（厚さ40 μ m））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 μ m）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10mg/m²（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箔の両面に塗布し、焼付けすることにより行った。

【0173】

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 μ m）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 μ m）としてのランダムポリプロピレンとを共押出しすることにより、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／接着剤層／バリア層／接着層／熱融着性樹脂層が順に積層された電池用包装材料を得た。実施例1A－3A及び比較例1A－3Aにおいて、接着層に用いた無水マレイン酸変性ポリプロピレンは、それぞれ、異なるものであり、表1Aに記載の120℃における対数減衰率 ΔE （剛体振り子型物性試験器を用いて測定された値）を有していた。

【0174】

＜接着層の対数減衰率 ΔE の測定＞

上記で得られた各電池用包装材料を、幅（TD：Transverse Direction）15mm×長さ（MD：Machine Direction）150mmの長方形に裁断して試験サンプル（電池用包装材料10）とした。なお、電池用包装材料のMDが、アルミニウム合金箔の圧延方向（RD）に対応し、電池用包装材料のTDが、アルミニウム合金箔のTDに対応しており、アルミニウム合金箔の圧延方向（RD）は圧延目により判別できる。アルミニウム合金箔の圧延目により電池用包装材料のMDが特定できない場合は、次の方法により特定することができる。電池用包装材料のMDの確認方法として、電池用包装材料の熱融着性樹脂層の断面を電子顕微鏡で観察し海島構造を確認し、熱融着性樹脂層の厚み方向と垂直な方向の島の形状の径の平均が最大であった断面と平行な方向をMDと判断することができる。具体的には、熱融着性樹脂層の長さ方向の断面と、当該長さ方向の断面と平行な方向から10度ずつ角度を変更し、長さ方向の断面と垂直な方向までの各断面（合計10の断面）について、それぞれ、電子顕微鏡写真で観察して海島構造を確認する。次に、各断面において、それぞれ、個々の島の形状を観察する。個々の島の形状について、熱融着性樹脂層の厚み方向とは垂直方向の最左端と、当該垂直方向の最右端とを結ぶ直線距離を径yとする。各断面において、島の形状の当該径yが大きい順に上位20個の径yの平均を算出する。島の形状の当該径yの平均が最も大きかった断面と平行な方向をMDと判断する。剛体振り子測定による対数減衰率 ΔE の測定方法を

説明するための模式図を図 7 に示す。剛体振り子型物性試験器（型番：RPT-3000W 株式会社エー・アンド・デイ社製）を用い、振り子 30 のフレームには FRB-100、エッジ部の円筒型シリンダエッジ 30a には RBP-060、冷熱ブロック 31 には CHB-100、また、振動変位検出器 32、錘 33 を使用し、初期の振幅を 0.3 degree とした。冷熱ブロック 31 上に試験サンプルの測定面（接着層）を上方に向けて載置し、測定面上に振り子 30 付き円筒型シリンダエッジ 30a の軸線方向が試験サンプルの MD の方向に直交するように設置した。また、測定中の試験サンプルの浮きや反りを防ぐために、試験サンプルの測定結果に影響のない箇所にテープを貼りつけて冷熱ブロック 31 上に固定した。円筒型シリンダエッジを、接着層の表面に接触させた。次に、冷熱ブロック 31 を用いて昇温速度 3℃/分にて 30℃から 200℃の温度範囲で接着層の対数減衰率 ΔE の測定を行った。試験サンプル（電池用包装材料 10）の接着層の表面温度が 120℃となった状態での対数減衰率 ΔE を採用した。（一度測定した試験サンプルは使用せず、新たに裁断したものをを用いて 3 回（N=3）測定した平均値を用いた。）接着層については、上記で得られた各電池用包装材料を 15% 塩酸に浸漬して、基材層及びアルミニウム箔を溶解させ、接着層と熱融着性樹脂層のみとなった試験サンプルを十分に乾燥させて対数減衰率 ΔE の測定を行った。120℃における対数減衰率 ΔE をそれぞれ表 1A に示す。（なお、対数減衰率 ΔE は、以下の式によって算出される。

$$\Delta E = \left[\ln(A_1/A_2) + \ln(A_2/A_3) + \dots + \ln(A_n/A_{n+1}) \right] / n$$

A：振幅

n：振動数）

【0175】

<接着層の厚さの残存割合の測定>

上記で得られた各電池用包装材料を長さ 150mm×幅 60mm に裁断して、試験サンプル（電池用包装材料 10）を作製した。次に、同じ電池用包装材料から作製した同じサイズの試験サンプルの熱融着性樹脂層同士を対向させた。次に、その状態で、幅 7mm の金属板を用いて、試験サンプルの両側から積層方向に、温度 190℃、表 1A に記載の各面圧（MPa）、時間 3 秒間の条件で加熱・加圧して、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた。次に、試験サンプルの熱融着させた部分を、マイクロームを用いて積層方向に裁断して、露出した断面について、接着層の厚さを測定した。熱融着させる前の試験サンプルについても、同様にして、マイクロームを用いて積層方向に裁断して、露出した断面について、接着層の厚さを測定した。熱融着前の接着層の厚さに対する、熱融着後の接着層の厚さの割合を算出して、接着層の厚さの残存割合（%）をそれぞれ測定した。結果を表 1A に示す。

【0176】

<25℃環境又は 140℃環境でのシール強度の測定>

上記で得られた各電池用包装材料を幅 60mm×長さ 150mm の長方形に裁断して試験サンプル（電池用包装材料 10）とした。次に、図 4 に示すように、試験サンプルを長さ方向の中心 P で折り返し、熱融着性樹脂層同士を対向させた。次に、幅 7mm の金属板 20 を用いて、面圧 1.0MPa、時間 1 秒間、190℃の条件で、試験サンプルの長さ方向に 7mm（金属板の幅）、全幅方向（すなわち 60mm）において、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた。次に、両刃型サンプルカッターを用いて、図 5 に示すように、試験サンプルを幅 15mm となるように切りとった。図 5 において、熱融着された領域を S で示す。次に、図 6 に示されるように、T 字剥離となるようにして、引張試験機を用い、温度 25℃の環境又は温度 140℃の環境で、引張速度 300mm/分、剥離角 180°、チャック間距離 50mm の条件で、当該熱融着した界面を剥離させて、引張強度測定開始から 1.5 秒間の剥離強度（N/15mm）の最大値を、それぞれ、25℃環境でのシール強度、140℃環境でのシール強度とした。各温度における引張試験は、恒温槽内で行い、所定の温度となった恒温槽内で、試験サンプルをチャックに取り付け、2 分間保持してから測定を開始した。なお、各シール強度は、それぞれ、同様にして 3 つの試験サンプ

ルを作製して測定された平均値（ $n = 3$ ）である。結果を表 1 A に示す。

【0177】

【表 1 A】

	接着層の 120℃ での対数減衰率 ΔE	接着層の厚さの残存割合 (%)				シール強度 (N/15mm)	
		面圧 0.5MPa	面圧 1.0MPa	面圧 1.5MPa	面圧 2.0MPa	25℃ 環境	140℃ 環境
実施例 1A	1.51	82	63	50	42	125	4.2
実施例 2A	1.48	83	64	51	44	130	4.4
実施例 3A	1.49	84	65	50	45	140	4.7
比較例 1A	2.60	73	50	38	33	130	3.2
比較例 2A	2.23	69	45	32	27	125	3.0
比較例 3A	2.13	72	49	36	31	125	3.4

【0178】

表 1 A に示される結果から、実施例 1 A ～ 3 A の電池用包装材料は、バリア層と、熱融着性樹脂層との間に位置している接着層の剛体振り子測定における 120℃での対数減衰率 ΔE が、2.0 以下であり、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた際の接着層の潰れが効果的に抑制され、高温環境において高いシール強度を発揮することが分かる。

【0179】

<第 2 の態様の電池用包装材料の製造>

実施例 1 B 及び比較例 1 B

基材層として、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た。また、バリア層として、アルミニウム箔（JIS H4160：1994 A8021H-O（厚さ 40 μm ））を用意した。次に、アルミニウム箔の一方面に、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。アルミニウム箔の両面には、化成処理が施してある。アルミニウム箔の化成処理は、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箔の両面に塗布し、焼付けすることにより行った。

【0180】

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 ）としてのポリプロピレンとを共押出しすることにより、バリア層の上に接着層と熱融着性樹脂層を積層させ、基材層／接着剤層／バリア層／接着層／熱融着性樹脂層が順に積層された電池用包装材料を得た。熱融着性樹脂層は、ポリプロピレン中の低分子量成分の量を調整することにより、後述の方法により測定される、熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の開始点（補外融解開始温度）と終了点（補外融解終了温度）との温度差 T_2 を、温度差 T_1 で除して得られる値（ T_2/T_1 ）が調整されている。

【0181】

<融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度の測定>

以下の方法により、上記の各電池用包装材料の熱融着性樹脂層に用いたポリプロピレンについて、融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度を測定し、補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 T_1 、 T_2 を測定し、得られた温度差 T_1 、 T_2 の値から、これらの比（ T_2/T_1 ）及び差の絶対値 $|T_2 - T_1|$ を算出した。結果を表 1 B に示す。

10

20

30

40

50

【0182】

(温度差 T_1 の測定)

JIS K 7121:2012の規定に準拠して、示差走査熱量測定(DSC)を用いて、上記の各電池用包装材料の熱融着性樹脂層に用いたポリプロピレンについて、DSC曲線を得た。得られたDSC曲線から、熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 T_1 を測定した。

【0183】

(温度差 T_2 の測定)

温度85℃の環境で、熱融着性樹脂層に用いたポリプロピレンを、6フッ化リン酸リチウムの濃度が1mol/lであり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が1:1:1の溶液である電解液中で72時間静置した後、十分に乾燥させた。次に、JIS K 7121:2012の規定に準拠して、示差走査熱量測定(DSC)を用いて、乾燥後のポリプロピレンについて、DSC曲線を得た。次に、得られたDSC曲線から、乾燥後の熱融着性樹脂層の融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度との温度差 T_2 を測定した。

【0184】

融解ピーク温度の補外融解開始温度と補外融解終了温度の測定にあたり、示差走査熱量分析計としては、TAインスツルメント社製Q200を用いた。また、DSC曲線としては、試験サンプルを-50℃で10分間保持した後、昇温速度10℃/分で200℃まで昇温(1回目)し、200℃で10分間保持した後、降温速度-10℃/分で-50℃まで降温し、-50℃で10分間保持した後、昇温速度10℃/分で200℃まで昇温(2回目)し、200℃で10分間保持し、2回目に200℃まで昇温する際のDSC曲線を用いた。また、温度差 T_1 及び温度差 T_2 を測定する際、それぞれのDSC曲線において、120~160℃の範囲に現れる融解ピークのうち、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークについて解析を行った。ピークが重なって2個以上存在していた場合にも、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークについてのみ解析を行った。

【0185】

また、補外融解開始温度は、融解ピーク温度の開始点を意味し、低温(65~75℃)側のベースラインを高温側に延長した直線と、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークの低温側の曲線に、勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度とした。補外融解終了温度は、融解ピーク温度の終了点を意味し、高温(170℃)側のベースラインを低温側に延長した直線と、熱エネルギーの入力の差が最大となる融解ピークの高温側の曲線に、勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度とした。

【0186】

<電解液接触前のシール強度の測定>

下記の<電解液接触後のシール強度の測定>において、試験サンプルに電解液を注入しないこと以外は、同様にして引張強度(シール強度)を測定した。熱融着した部分が完全に剥離されるまでの最大引張強度を、電解液接触前のシール強度とする。なお、表2Bにおいて、電解液接触前のシール強度を、85℃での電解液の接触時間が0hでのシール強度として記載している。

【0187】

<電解液接触後のシール強度の測定>

図9の模式図に示すように、上記で得られた各電池用包装材料を、幅(x方向)100mm×長さ(z方向)200mmの長方形に裁断して試験サンプル(電池用包装材料10)とした(図9a)。試験サンプル(電池用包装材料10)を、z方向の中心で折り返して、熱融着性樹脂層側が重なるようにした(図9b)。次に、折り返した試験サンプルのx方向の両端をヒートシールにて封止(温度190℃、面圧2.0MPa、時間3秒間)し、開口部Eを1箇所備える袋状に成形した(図9c)。次に、袋状に成形された試験サンプルの開口部Eから電解液(6フッ化リン酸リチウムの濃度が1mol/lであり、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとジメチルカーボネートの容積比が1:1:

10

20

30

40

50

1である溶液)を6g注入し(図9d)、開口部Eの端部をヒートシールにて封止(温度190℃、面圧2.0MPa、時間3秒間)した(図9e)。次に、袋状の試験サンプルの折り返した部分を下にして、温度85℃の環境で所定の保管時間(電解液に接触させる時間であり、72時間、120時間など)静置した。次に、試験サンプルの端部を切断して(図9e)、電解液を全て排出した。次に、熱融着性樹脂層の表面に電解液が付着した状態で、試験サンプルの上下面を金属板20(7mm幅)で挟み、温度190℃、面圧1.0MPa、時間3秒間の条件で熱融着性樹脂層同士を熱融着させた(図9f)。次に、幅(x方向)15mmでのシール強度が測定できるように、試験サンプルを両刃型サンプルカッターで幅15mmに切りとった(図9f、g)。次に、T字剥離となるようにして、引張試験機(島津製作所製、AGS-xplus(商品名))を用い、温度25℃の環境で、引張速度300mm/分、剥離角180°、チャック間距離50mmの条件で熱融着した界面を剥離させて、引張強度(シール強度)を測定した(図6)。熱融着した部分が完全に剥離されるまで(剥離されるまでの距離は、金属板の幅である7mm)の最大引張強度を、電解液接触後のシール強度とした。

【0188】

電解液接触前のシール強度を基準(100%)として、電解液に接触させた後におけるシール強度の保持率(%)を表2Bに示した。

【0189】

【表1B】

	85℃での電解液への接触	融解ピーク温度			比 T_2/T_1	差の絶対値 $ T_2-T_1 $
		開始点 (℃)	終了点 (℃)	開始点と終了 点の温度差 (℃)		
実施例1B	前	126.3	161.0	$T_1=34.7$	0.79	7.2
	後	128.1	155.6	$T_2=27.5$		
比較例1B	前	126.9	157.5	$T_1=30.6$	0.59	12.6
	後	131.4	149.4	$T_2=18.0$		

【0190】

【表2B】

		85℃での電解液への接触時間			
		0h	24h	72h	120h
実施例1B	シール強度 (N/15mm)	140	140	140	130
	保持率(%)	100	100	100	93
比較例1B	シール強度 (N/15mm)	132	107	82	61
	保持率(%)	100	81	62	46

【0191】

表1Bに示される結果から、実施例1Bの電池用包装材料は、温度差 T_2 を温度差 T_1 で除して得られる値が、0.60以上であり、高温環境で熱融着性樹脂層に電解液が接触し、熱融着性樹脂層に電解液が付着した状態で熱融着性樹脂層同士が熱融着された場合にも、熱融着によって高いシール強度を発揮することが分かる。

【0192】

<第3の態様の電池用包装材料の製造>

実施例1C-3C及び比較例1C-2C

基材層として、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(厚さ12μm)及び延伸ナイロン(ONy)フィルム(厚さ15μm)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(3μm)

、ONyフィルムと接着させた。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40μm））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3μm）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10mg/m²（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箔の両面に塗布し、焼付けすることにより行った。

10

【0193】

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40μm）として酸変性ポリオレフィンと、熱融着性樹脂層（厚さ40μm）としてのポリプロピレンとを共押出しすることにより、バリア層の上に接着層と熱融着性樹脂層を積層させ、基材層／接着剤層／バリア層／接着層／熱融着性樹脂層が順に積層された電池用包装材料を得た。熱融着性樹脂層は、熱融着性樹脂層を構成する樹脂の分子量、メルトマスフローレート（MFR）などを調整することにより、後述の方法により測定される引張弾性率が調整されている。

【0194】

基材層及び熱融着性樹脂層には、滑剤としてエルカ酸アミドを所定量（700ppm）配合した。具体的には、基材層及び熱融着性樹脂層を構成する樹脂中にエルカ酸アミドを配合し、基材層及び熱融着性樹脂層の表面にエルカ酸アミドをブリードアウトさせた。

20

【0195】

<引張弾性率の測定>

JIS K7161：2014の規定に準拠して、上記の各電池用包装材料の熱融着性樹脂層の引張弾性率を測定した。結果を表1Cに示す。

【0196】

<動摩擦係数の測定>

JIS K7125：1999の規定に準拠して、上記の各電池用包装材料の熱融着性樹脂層とステンレス鋼板との動摩擦係数を測定した。まず、上記の各電池用包装材料を裁断して、80mm（TD：Transverse Direction）×200mm（MD：Machine Direction）の試験サンプル（電池用包装材料10）を用意した。次に、図12に示されるように、水平面21に静置した平面視矩形状の金属板11の表面に、前記熱融着性樹脂層4側が下向きとなるようにして、試験サンプルを静置する。次に、試験サンプルの基材層側の表面に、重さ200gのおもり12を載せる。次に、試験サンプルを、引張速度100mm/minにて、水平方向に25mm引っ張り、この時の動摩擦力（N）を測定する。前記金属板11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、表面のRz（最大高さ粗さ）が0.8μmであるステンレス鋼製とする。また、金属板11の表面と、試験サンプルの熱融着性樹脂層4とが接する面積は、160cm²（接触している面は正方形）とする。また、おもり12と、試験サンプルの基材層側の表面とが接する面積は、40cm²（接触している面は正方形）とする。得られた動摩擦力（N）を、おもりの法線力（1.96N）で除することにより、動摩擦係数を算出した。結果を表1Cに示す。

30

40

【0197】

<シール強度の測定>

上記で得られた各電池用包装材料を幅60mm×長さ150mmの長方形に裁断して試験サンプル（電池用包装材料10）とした。試験サンプルについて、図6に示すように、長さ方向の中心Pで折り返し、熱融着性樹脂層同士を対向させた。次に、幅7mmの金属板20を用いて、温度190℃、面圧1.0MPa、時間1秒間の条件で、試験サンプルの長さ方向に7mm（金属板の幅）、全幅方向（すなわち60mm）において、熱融着性

50

樹脂層同士を熱融着させた。次に、図 5 に示すように、試験サンプルを幅 15 mm となるように切りとった。図 5 及び図 6 において、熱融着された領域を S で示す。次に、図 6 に示すように、T 字剥離となるようにして、引張試験機（島津製作所製、AGS-xplus（商品名））を用い、温度 25℃及び相対湿度 50% の環境で、引張速度 300 mm/分、剥離角 180°、チャック間距離 50 mm の条件で熱融着した界面を剥離させて引張強度（シール強度（N/15 mm））を測定した。測定開始から 1 秒経過時のシール強度（N/15 mm）、測定開始から 2.5 秒経過時のシール強度（N/15 mm）、及び測定開始から 10 秒経過時のシール強度（N/15 mm）を表 1 C に示す。なお、各シール強度の値は、3 つの試験サンプルについて測定した平均値である。

【0198】

<金型の汚染抑制効果の評価>

上記で得られた各電池用包装材料を、長さ（z 方向）170 mm×幅（x 方向）170 mm の長方形に裁断して試験サンプル（電池用包装材料 10）とした。このサンプルを 100 mm（x 方向）×110 mm（z 方向）の口径を有する矩形状の成形金型（雌型、JIS B0659-1:2002 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、Rz（最大高さ粗さ）が 0.8 μm の表面を備えるステンレス鋼製、コーナー R3.5）と、これに対応した成形金型（雄型、JIS B0659-1:2002 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、Rz（最大高さ粗さ）が 0.8 μm の表面を備えるステンレス鋼製、コーナー R3.0）とを用い、押さえ圧（面圧）0.2 MPa で、5.0 mm の成形深さにて冷間成形（引き込み 1 段成形）を 500 回連続で行った。雄型を試験サンプルの熱融着性樹脂層側に配置して成形を行った。また、雄型と雌型とのクリアランスは、0.5 mm である。成形金型及び成形金型の周辺に、試験サンプルとの擦れによる、滑剤の付着が無いかを目視で確認した。金型の汚染抑制効果の評価基準は、以下の通りである。

A：成形金型及び成形金型の周辺に滑剤の付着が確認されない

C：成形金型及び成形金型の周辺に滑剤の付着が確認された

【0199】

【表 1 C】

	熱融着性樹脂層の 引張弾性率 (MPa)	シール強度(N/15mm)			動摩擦係数	金型の汚染 抑制効果
		測定開始から 1 秒経過時	測定開始から 2.5 秒経過時	測定開始から 10 秒経過時		
比較例 1 C	420	140	140	140	0.28	C
実施例 1 C	510	140	140	140	0.17	A
実施例 2 C	650	140	140	140	0.14	A
実施例 3 C	700	140	140	140	0.13	A
比較例 2 C	1100	130	80	50	0.13	A

【0200】

表 1 C に示される結果から明らかなとおり、JIS K7161:2014 の規定に準拠して測定される、熱融着性樹脂層の引張弾性率が、500~1000 MPa の範囲にある実施例 1 C~3 C の電池用包装材料は、測定開始から 1 秒経過時から 2.5 秒経過時まで、さらに 10 秒経過時まで、100 N/15 mm 以上のシール強度を保持しており、優れたシール強度を有していた。また、実施例 1 C~3 C の電池用包装材料においては、金型の汚染も抑制されており、高いシール強度と金型汚染抑制とが両立できていた。

【符号の説明】

【0201】

- 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 … 電池用包装材料
- 30 振り子
- 30a 円筒型シリンダエッジ
- 31 冷熱ブロック
- 32 振動変位検出器
- 33 錘
- A 収容空間

【要約】

10

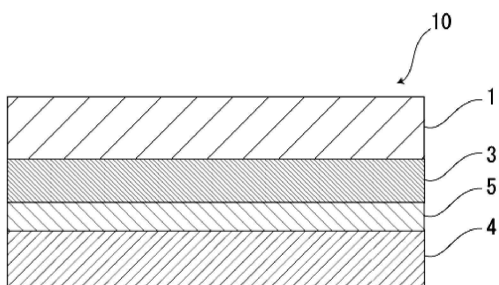
【課題】 本発明の第1の態様は、少なくとも、基材層と、バリア層と、接着層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体から構成された電池用包装材料において、熱融着性樹脂層同士を熱融着させた際の接着層の潰れが効果的に抑制され、高温環境において高いシール強度を発揮する電池用包装材料を提供する。

【解決手段】 本発明の第1の態様の電池用包装材料は、少なくとも、基材層と、バリア層と、接着層と、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、

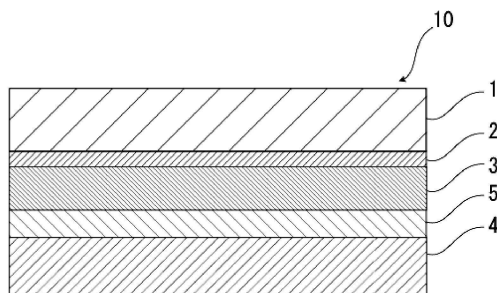
前記接着層は、剛体振り子測定における120℃での対数減衰率 ΔE が2.0以下である。

【選択図】 なし

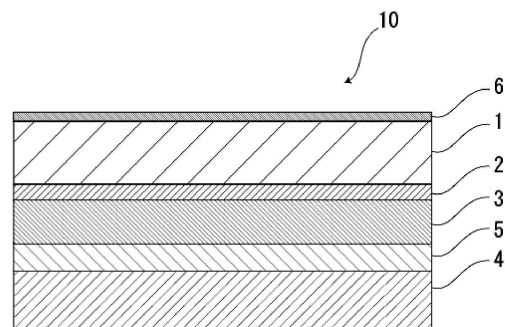
【図1】



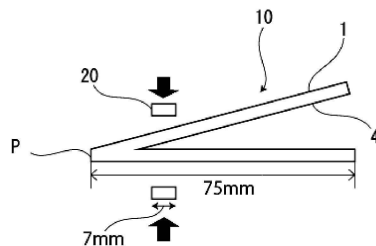
【図2】



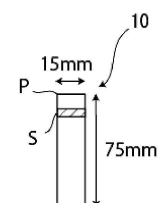
【図3】



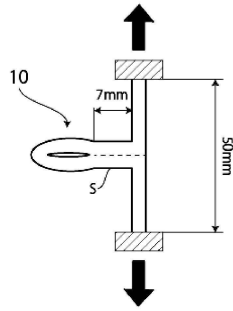
【図4】



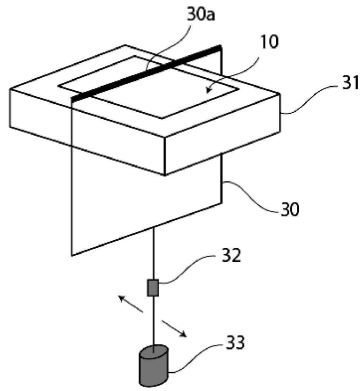
【図5】



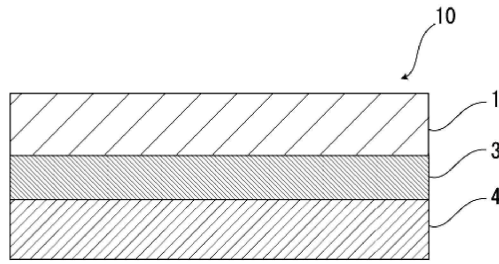
【図 6】



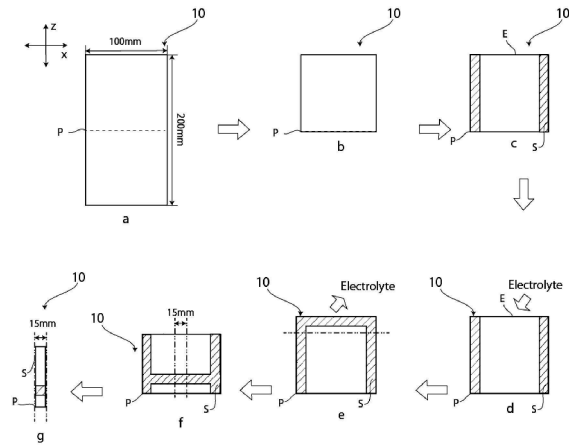
【図 7】



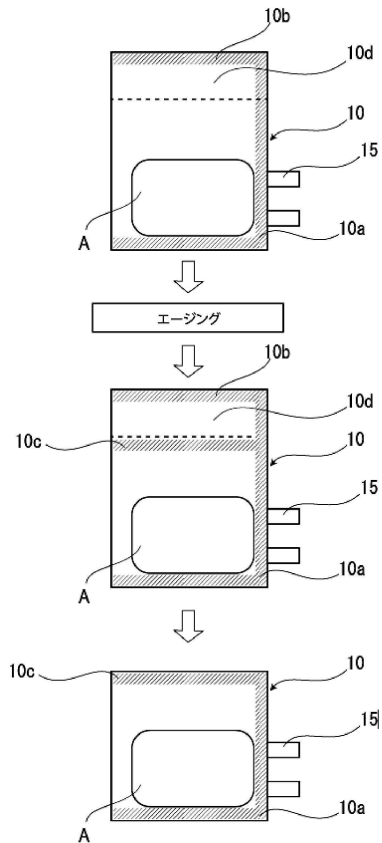
【図 8】



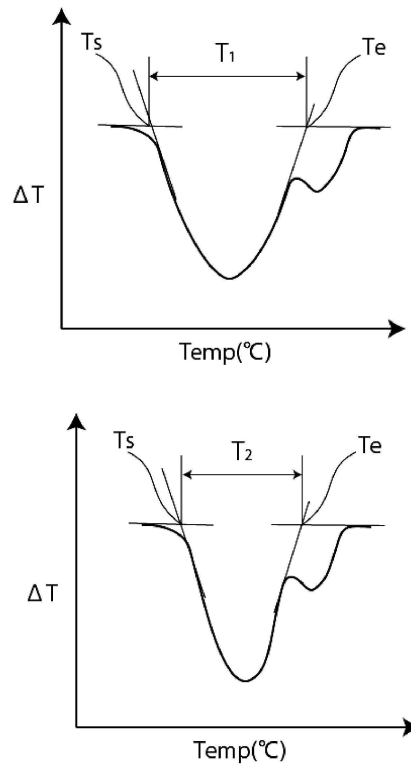
【図 9】



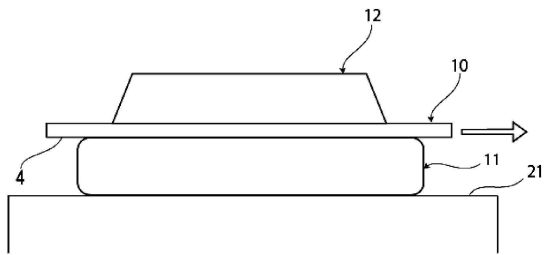
【図 10】



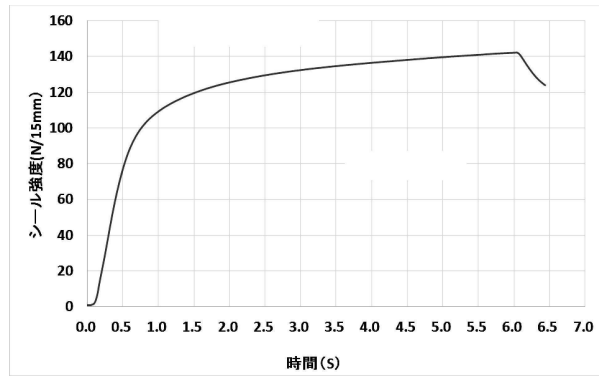
【図 11】



【図 1 2】



【図 1 3】



フロントページの続き

早期審査対象出願

- (72)発明者 津森 かおる
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 山下 孝典
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 山下 力也
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

審査官 井原 純

- (56)参考文献 国際公開第2014/050542 (WO, A1)
特開2015-008119 (JP, A)
特開2000-223087 (JP, A)
特開2010-244930 (JP, A)
特開2013-222545 (JP, A)
特開2017-188227 (JP, A)
特開2007-297427 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/02