



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119181905 A

(43) 申请公布日 2024.12.24

(21) 申请号 202411391376.X

(22) 申请日 2020.07.17

(30) 优先权数据

2019-131896 2019.07.17 JP

(62) 分案原申请数据

202080051621.6 2020.07.17

(71) 申请人 大日本印刷株式会社

地址 日本

(72) 发明人 安田大佑 山下孝典

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

专利代理师 龙淳 谢弘

(51) Int. Cl.

H01M 50/126 (2021.01)

H01M 10/04 (2006.01)

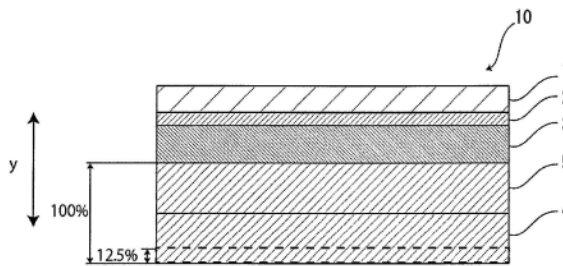
权利要求书2页 说明书25页 附图2页

(54) 发明名称

蓄电装置用外包装材料和其制造方法和蓄电装置

(57) 摘要

本发明提供了一种具有包含聚丙烯和聚乙烯的热熔接性树脂层、抑制了由成型导致的白化和绝缘性的降低的蓄电装置用包装材料。蓄电装置用包装材料由从外侧向内侧至少依次具有基材层、阻挡层和热熔接性树脂层的叠层体构成,上述热熔接性树脂层包含聚丙烯和聚乙烯,对于上述热熔接性树脂层的与TD平行的方向且厚度方向的剖面使用扫描型电子显微镜获取的剖面图像中能够观察到海岛结构,上述剖面图像是在将位于比上述阻挡层靠内侧的层的合计厚度设为100%的情况下,从上述热熔接性树脂层的与上述阻挡层侧相反一侧的表面至12.5%的厚度的部分的范围内获取的剖面图像,上述剖面图像中,相对于上述海岛结构的岛部的合计个数,上述岛部之中的面积为 $0.02 \mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为80.0%以上。



1. 一种蓄电装置用外包装材料,其特征在于:

由从外侧向内侧至少依次具有基材层、阻挡层和热熔接性树脂层的叠层体构成,  
所述热熔接性树脂层包含聚丙烯和聚乙烯,

对于所述热熔接性树脂层的与TD平行的方向且厚度方向的剖面使用扫描型电子显微镜获取的剖面图像中能够观察到海岛结构,

所述剖面图像是在将位于比所述阻挡层靠内侧的层的合计厚度设为100%的情况下,  
从所述热熔接性树脂层的与所述阻挡层侧相反一侧的表面至12.5%的厚度的部分的范围内获取的剖面图像,

所述剖面图像中,相对于所述海岛结构的岛部的合计个数,所述岛部之中的面积为  
 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为80.0%以上。

2. 如权利要求1所述的蓄电装置用外包装材料,其特征在于:

所述热熔接性树脂层的所述剖面图像中,相对于所述剖面图像的测定范围的面积,所述  
海岛结构的岛部的合计面积的比例为12.0%以下。

3. 如权利要求1或2所述的蓄电装置用外包装材料,其特征在于:

在所述热熔接性树脂层的所述剖面图像中,相对于所述海岛结构的岛部的合计个数,  
所述岛部之中的面积为 $0.03\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为90.0%以上。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的蓄电装置用外包装材料,其特征在于:

在所述热熔接性树脂层的所述剖面图像中,相对于所述海岛结构的岛部的合计个数,  
所述岛部之中的面积为 $0.01\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为50.0%以上。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的蓄电装置用外包装材料,其特征在于:

在所述热熔接性树脂层的所述剖面图像中,相对于所述海岛结构的岛部的合计个数,  
所述岛部之中面积为 $0.30\mu\text{m}^2$ 以上的岛部的合计个数的比例为1.0%以下。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的蓄电装置用外包装材料,其特征在于:

在所述阻挡层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层。

7. 如权利要求6所述的蓄电装置用外包装材料,其特征在于:

所述粘接层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上。

8. 一种蓄电装置用外包装材料的制造方法,其特征在于:

包括从外侧向内侧依次至少叠层基材层、阻挡层和热熔接性树脂层,得到叠层体的工  
序,

所述热熔接性树脂层包含聚丙烯和聚乙烯,

对于所述热熔接性树脂层的与TD平行的方向且厚度方向的剖面使用扫描型电子显微镜获取的剖面图像中能够观察到海岛结构,

所述剖面图像是在将位于比所述阻挡层靠内侧的层的合计厚度设为100%的情况下,  
从所述热熔接性树脂层的与所述阻挡层侧相反一侧的表面至12.5%的厚度的部分的范围内获取的剖面图像,

所述剖面图像中,相对于所述海岛结构的岛部的合计个数,所述岛部之中的面积为  
 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为80.0%以上。

9. 一种蓄电装置,其特征在于:

至少具有正极、负极和电解质的蓄电装置元件收纳于由权利要求1~7中任一项所述的

蓄电装置用外包装材料形成的包装体中。

## 蓄电装置用外包装材料、其制造方法和蓄电装置

[0001] 本案是申请日为2020年7月17日、申请号为202080051621.6 (PCT/JP2020/027784)、发明名称为蓄电装置用外包装材料、其制造方法和蓄电装置的专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及蓄电装置用外包装材料、其制造方法和蓄电装置。

### 背景技术

[0003] 目前,已经开发了各种各样的蓄电装置,但无论是何种蓄电装置,用于封装电极、电解质等蓄电装置元件的外包装材料是必不可少的部件。目前,作为蓄电装置用外包装材料,大多使用金属制的外包装材料。

[0004] 另一方面,近年来,随着电动汽车、混合动力电动汽车、个人电脑、照相机、便携电话等的高性能化,对于蓄电装置要求具有多种多样的形状,并且要求薄型化、轻质化。然而,目前大多使用的金属制的蓄电装置用外包装材料存在难以应对形状的多样化、而且轻质化也有极限的缺点。

[0005] 为此,近年来,作为能够容易地加工成多种多样的形状的、并且实现薄型化、轻质化的蓄电装置用外包装材料,提出了依次叠层有基材层/阻挡层/热熔接性树脂层的膜状的叠层体(例如,参照专利文献1)。

[0006] 在这样的蓄电器件用外包装材料中,通常利用冷成型形成凹部,在由该凹部形成的空间内配置电极、电解液等蓄电器件元件,再使热熔接性树脂层热熔接,由此得到在蓄电器件用外包装材料的内部收纳有蓄电器件元件的蓄电器件。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2008—287971号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2013—101778号公报

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 在上述这样的膜状的蓄电装置用外包装材料中,作为形成热熔接性树脂层的材料,有时使用聚丙烯等聚烯烃。例如将聚丙烯用于形成热熔接性树脂层的情况下,为了提高加工性、柔软性,有时同时使用聚乙烯。

[0013] 然而,聚丙烯与聚乙烯的相容性不高。例如,在对聚丙烯添加少量的聚乙烯并通过熔融挤出成型形成热熔接性树脂层时,在聚丙烯的海部形成分散有聚乙烯的岛部的海岛结构(需要说明的是,为了观察该海岛结构,对热熔接性树脂层的剖面利用四氧化钨等进行染色,使用扫描型电子显微镜获取剖面图像后进行观察)。因此,将蓄电装置用外包装材料供于上述的冷成型时,由于在成型时施加的应力,在热熔接性树脂层的聚丙烯部分与聚乙烯

部分的界面产生细微的裂纹,有时会导致热熔接性树脂层的白化、蓄电装置用外包装材料的绝缘性的降低。

[0014] 例如,在专利文献2中记载了电池用外包装材料的内层由聚丙烯树脂与聚乙烯树脂的混合物形成的情况下,通过控制电池用外包装材料的制造条件、内层的厚度、聚丙烯树脂与聚乙烯树脂的混合比等,能够控制“岛”的大小和个数,由此能够控制被热封的内层彼此的密封强度,并且还记载了在海岛结构的混合物中作为“岛”的大小的聚乙烯树脂的粒径优选为 $0.5 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围(即, $0.196 \sim 19.6\mu\text{m}^2$ 左右)。

[0015] 然而,本发明的发明人进行了研究,发现如专利文献2所公开那样,在内层配合有聚丙烯和聚乙烯的现有的电池用包装材料中的聚乙烯树脂的粒径较大,无法充分抑制由成型导致的白化和绝缘性的降低。

[0016] 这样的状况下,本发明的主要目的在于提供一种具有包含聚丙烯和聚乙烯的热熔接性树脂层、抑制了由成型导致的白化和绝缘性的降低的蓄电装置用包装材料。

[0017] 用于解决课题的方法

[0018] 本发明的发明人为了解决如上所述的课题,进行了深入研究。其结果发现,如下所述的蓄电装置用包装材料可以抑制由成型导致的白化和绝缘性的降低,该蓄电装置用包装材料由从外侧向内侧至少依次具有基材层、阻挡层和热熔接性树脂层的叠层体构成,热熔接性树脂层包含聚丙烯和聚乙烯,对于热熔接性树脂层的与TD(Transverse Direction)平行的方向且厚度方向的剖面使用扫描型电子显微镜获取的剖面图像中能够观察到海岛结构,在剖面图像中,相对于海岛结构的岛部的合计个数,岛部之中面积为 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为80.0%以上。剖面图像是在将位于比阻挡层靠内侧的层的合计厚度设为100%的情况下,从热熔接性树脂层的与阻挡层侧相反一侧的表面至12.5%的厚度的部分的范围内获取的剖面图像。需要说明的是,关于叠层于叠层体的热熔接性树脂层MD方向、TD方向,一般能够根据后述的阻挡层来判断。即,在蓄电装置用包装材料中,对于后述的阻挡层,一般能够判断其制造方法过程中的MD与TD。例如,在阻挡层由铝箔构成的情况下,在铝箔的压延方向(RD:Rolling Direction)上,在铝箔的表面形成有所谓压延痕的线状的条纹。由于压延痕沿着压延方向延伸,因此通过观察铝箔的表面,能够掌握铝箔的压延方向。另外,在叠层体的制造过程中,一般来说,叠层体的MD与铝箔的RD一致,因此,通过观察叠层体的铝箔的表面,能够确定铝箔的压延方向(RD),由此能够确定叠层体的MD(即,热熔接性树脂层的MD)。另外,叠层体的TD是与叠层体的MD垂直方向,因此也能够确定叠层体的TD(即,热熔接性树脂层的TD)。

[0019] 本发明是基于这些见解,通过进一步重复研究而完成的。即,本发明提供后述所示的实施方式的发明。

[0020] 本发明提供一种蓄电装置用包装材料,其由从外侧向内侧至少依次具有基材层、阻挡层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

[0021] 上述热熔接性树脂层包含聚丙烯和聚乙烯,

[0022] 对于上述热熔接性树脂层的与TD平行的方向且厚度方向的剖面使用扫描型电子显微镜获取的剖面图像中能够观察到海岛结构,

[0023] 上述剖面图像是在位于比上述阻挡层靠内侧的层的合计厚度设为100%的情况下,从上述热熔接性树脂层的与上述阻挡层侧相反一侧的表面至12.5%的厚度的部分的范

围内获取的剖面图像，

[0024] 上述剖面图像中，相对于上述海岛结构的岛部的合计个数，上述岛部之中的面积为 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为80.0%以上的。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明，能够提供一种具有包含聚丙烯和聚乙烯的热熔接性树脂层、抑制了由成型导致的白化和绝缘性的降低的蓄电装置用外包装材料。另外，根据本发明，还能够提供蓄电装置用外包装材料的制造方法和蓄电装置。

## 附图说明

[0027] 图1为示出本发明的蓄电装置用外包装材料的剖面构造的一例的示意图。

[0028] 图2为示出本发明的蓄电装置用外包装材料的剖面构造的一例的示意图。

[0029] 图3为示出本发明的蓄电装置用外包装材料的剖面构造的一例的示意图。

[0030] 图4为示出本发明的蓄电装置用外包装材料的剖面构造的一例的示意图。

## 具体实施方式

[0031] 本发明的蓄电装置用外包装材料的特征在于，其由从外侧向内侧至少依次具有基材层、阻挡层和热熔接性树脂层的叠层体构成，热熔接性树脂层包含聚丙烯和聚乙烯，对于热熔接性树脂层的与TD平行的方向且厚度方向的剖面使用扫描型电子显微镜获取的剖面图像中观察海岛结构，剖面图像是在将位于比阻挡层靠内侧的层的合计厚度设为100%的情况下，从热熔接性树脂层的与阻挡层侧相反一侧的表面至12.5%的厚度的部分的范围内获取的剖面图像，在剖面图像中，相对于海岛结构的岛部的合计个数，岛部之中面积为 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为80.0%以上。根据本发明的蓄电装置用外包装材料，通过具有该构成，可以抑制成型导致的白化和绝缘性的降低。

[0032] 以下，对于本发明的蓄电装置用外包装材料进行详细说明。需要说明的是，在本说明书中，以“~”所示的数值范围是指“以上”、“以下”。例如，2~15mm这样的表述是指2mm以上15mm以下。

### [0033] 1. 蓄电装置用外包装材料的叠层构造

[0034] 本发明的蓄电装置用外包装材料10例如如图1所示，由依次叠层有基材层1、阻挡层3和热熔接性树脂层4的叠层体构成。在蓄电装置用外包装材料10中，基材层1成为最外层侧，热熔接性树脂层4成为最内层。使用蓄电装置用外包装材料10和蓄电装置元件组装蓄电装置时，以蓄电装置用外包装材料10的热熔接性树脂层4彼此相对的状态，在使周缘部热熔接而形成的空间中收纳蓄电装置元件。

[0035] 蓄电装置用外包装材料10例如如图2~图4所示，在基材层1与阻挡层3之间，可以提高这些层间的粘接性等为目的，根据需要具有粘接剂层2。另外，例如如图3和图4所示，在阻挡层3与热熔接性树脂层4之间，可以提高这些层间的粘接性等为目的，根据需要具有粘接层5。另外，如图4所示，在基材层1的外侧（与热熔接性树脂层4侧相反一侧）上，可以根据需要设置表面覆盖层6等。

[0036] 作为构成蓄电装置用外包装材料10的叠层体的厚度，没有特别限制，从削减成本、提高能量密度等的观点考虑，优选列举约 $180\mu\text{m}$ 以下、约 $155\mu\text{m}$ 以下、约 $120\mu\text{m}$ 以下。另外，作

为构成蓄电装置用外包装材料10的叠层体的厚度,从保护蓄电装置元件这样的维持蓄电装置用外包装材料的功能的观点考虑,优选列举约35 $\mu\text{m}$ 以上、约45 $\mu\text{m}$ 以上、约60 $\mu\text{m}$ 以上。另外,关于构成蓄电装置用外包装材料10的叠层体的厚度的优选范围,例如可以列举35~180 $\mu\text{m}$ 左右、35~155 $\mu\text{m}$ 左右、35~120 $\mu\text{m}$ 左右、45~180 $\mu\text{m}$ 左右、45~155 $\mu\text{m}$ 左右、45~120 $\mu\text{m}$ 左右、60~180 $\mu\text{m}$ 左右、60~155 $\mu\text{m}$ 左右、60~120 $\mu\text{m}$ 左右,特别优选60~155 $\mu\text{m}$ 左右。

[0037] 在蓄电装置用外包装材料10中,相对于构成蓄电装置用外包装材料10的叠层体的厚度(总厚度),基材层1、根据需要设置的粘接剂层2、阻挡层3、根据需要设置的粘接层5、热熔接性树脂层4、根据需要设置的表面覆盖层6的合计厚度的比例优选为90%以上,更优选为95%以上,更加优选为98%以上。作为具体例,在本发明的蓄电装置用外包装材料10包含基材层1、粘接剂层2、阻挡层3、粘接层5和热熔接性树脂层4的情况下,相对于构成蓄电装置用外包装材料10的叠层体的厚度(总厚度),这些各层的合计厚度的比例优选为90%以上,更优选为95%以上,更加优选为98%以上。

## [0038] 2.形成蓄电装置用外包装材料的各层

### [0039] [基材层1]

[0040] 在本发明中,基材层1是以发挥作为蓄电装置用外包装材料的基材的功能等为目的而设置的层。基材层1位于蓄电装置用外包装材料的的外层侧。

[0041] 关于形成基材层1的材料,只要具有作为基材的功能、即至少具有绝缘性即可,没有特别限制。基材层1例如能够使用树脂形成,树脂中可以包含后述的添加剂。

[0042] 基材层1由树脂形成的情况下,基材层1例如可以由树脂形成的树脂膜,也可以是涂布树脂而形成的基材。树脂膜可以是未拉伸膜,也可以是拉伸膜。作为拉伸膜,可以列举单轴拉伸膜、双轴拉伸膜,优选双轴拉伸膜。作为形成双轴拉伸膜的拉伸方法,例如可以列举逐次双轴拉伸法、吹塑法、同时双轴拉伸法等。作为涂布树脂的方法,可以列举辊涂法、凹版涂布法、挤出涂布法等。

[0043] 作为形成基材层1的树脂,例如可以列举聚酯、聚酰胺、聚烯烃、环氧树脂、丙烯酸树脂、氟树脂、聚氨酯、硅树脂、酚醛树脂等树脂或这些树脂的改性物。另外,形成基材层1的树脂可以为这些树脂的共聚物,也可以为共聚物的改性物。而且,也可以是这些树脂的混合物。

[0044] 作为形成基材层1的树脂,在这些之中优选列举聚酯、聚酰胺。

[0045] 作为聚酯,具体而言,可以列举聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、共聚聚酯等。另外,作为共聚聚酯,可以列举以对苯二甲酸乙二醇酯作为重复单元的主体的共聚聚酯等。具体而言,可以列举将对苯二甲酸乙二醇酯作为重复单元的主体而与间二甲酸乙二醇酯聚合的共聚物聚酯(以下,依照聚乙二醇(对苯二甲酸酯/间二甲酸酯)的写法简写)、聚乙二醇(对苯二甲酸酯/己二酸酯)、聚乙二醇(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸磺酸钠)、聚乙二醇(对苯二甲酸酯/间二甲酸钠)、聚乙二醇(对苯二甲酸酯/苯基-二甲酸酯)、聚乙二醇(对苯二甲酸酯/癸烷二甲酸酯)等。这些聚酯可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0046] 另外,作为聚酰胺,具体而言,可以列举尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙12、尼龙46、尼龙6与尼龙66的共聚物等脂肪族聚酰胺;包含来自对苯二甲酸和/或间苯二甲酸的结构单元的尼龙6I、尼龙6T、尼龙6IT、尼龙6I6T(I表示间苯二甲酸,T表示对苯二甲酸)等六亚甲基

二胺—间苯二甲酸—对苯二甲酸共聚聚酰胺、聚酰胺MXD6(聚己二酰间苯二甲胺)等含有芳香族的聚酰胺;聚酰胺PACM6(聚双(4—氨基环己基)甲烷己二酰胺)等脂环式聚酰胺;以及使内酰胺成分、4,4'—二苯基甲烷—二异氰酸酯等异氰酸酯成分共聚的聚酰胺、共聚聚酰胺与聚酯或聚亚烷基醚二醇酯的共聚物的聚酯酰胺共聚物或聚醚酯酰胺共聚物;它们的共聚物等聚酰胺。这些聚酰胺可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0047] 基材层1优选包含聚酯膜、聚酰胺膜和聚烯烃膜中的至少1种,优选包含拉伸聚酯膜、拉伸聚酰胺膜和拉伸聚烯烃膜中的至少1种,更优选包含拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、拉伸聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、拉伸尼龙膜、拉伸聚丙烯膜中的至少1种,更加优选包含双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、双轴拉伸聚对苯二甲酸丁二醇酯膜、双轴拉伸尼龙膜、双轴拉伸聚丙烯膜中的至少1种。

[0048] 基材层1可以是单层,也可以由2层以上构成。基材层1由2层以上构成的情况下,基材层1可以是将树脂膜利用粘接剂等叠层而成的叠层体,也可以是将树脂共挤出制成2层以上的树脂膜的叠层体。另外,可以将树脂共挤出制成2层以上的树脂膜的叠层体以未拉伸的状态作为基材层1,也可以经过单轴拉伸或双轴拉伸后作为基材层1。

[0049] 在基材层1中,作为2层以上的树脂膜的叠层体的具体例,可以列举聚酯膜与尼龙膜的叠层体、2层以上的尼龙膜的叠层体、2层以上的聚酯膜的叠层体等,优选拉伸尼龙膜与拉伸聚酯膜的叠层体、2层以上的拉伸尼龙膜的叠层体、2层以上的拉伸聚酯膜的叠层体。例如,基材层1为2层的树脂膜的叠层体的情况下,优选聚酯树脂膜与聚酯树脂膜的叠层体、聚酰胺树脂膜与聚酰胺树脂膜的叠层体、或聚酯树脂膜与聚酰胺树脂膜的叠层体,更优选聚对苯二甲酸乙二醇酯膜与聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的叠层体、尼龙膜与尼龙膜的叠层体、或聚对苯二甲酸乙二醇酯膜与尼龙膜的叠层体。另外,聚酯树脂由于在例如电解液附着于其表面时不易发生变色等,在基材层1为2层以上的树脂膜的叠层体的情况下,优选聚酯树脂膜位于基材层1的最外层。

[0050] 基材层1为2层以上的树脂膜的叠层体的情况下,2层以上的树脂膜可以经由粘接剂叠层。关于优选的粘接剂,可以列举与后述的粘接剂层2中例示的粘接剂同样的粘接剂。需要说明的是,作为将2层以上的树脂膜叠层的方法,没有特别限制,能够采用公知方法,例如可以列举干式层压法、夹层层压法、挤出层压法、热层压法等,优选列举干式层压法。通过干式层压法叠层的情况下,作为粘接剂优选使用聚氨酯粘接剂。此时,作为粘接剂的厚度,例如可以列举2~5 $\mu\text{m}$ 左右。另外,可以在树脂膜形成底涂层并进行叠层。底涂层可以列举与在后述的粘接剂层2中例示的粘接剂同样的材料。此时,作为底涂层的厚度,例如可以列举0.01至1.0 $\mu\text{m}$ 左右。

[0051] 另外,在基材层1的表面和内部的至少一方中可以存在润滑剂、阻燃剂、防粘连剂、抗氧化剂、光稳定剂、增粘剂、抗静电剂等添加剂。添加剂可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0052] 在本发明中,从提高蓄电装置用外包装材料的成型性的观点考虑,优选在基材层1的表面存在润滑剂。作为润滑剂,没有特别限制,优选列举酰胺系润滑剂。作为酰胺系润滑剂的具体例,例如可以列举饱和脂肪酸酰胺、不饱和脂肪酸酰胺、取代酰胺、羟甲基酰胺、饱和脂肪酸双酰胺、不饱和脂肪酸双酰胺、脂肪酸酯酰胺、芳香族双酰胺等。作为饱和脂肪酸酰胺的具体例,可以列举月桂酸酰胺、棕榈酸酰胺、硬脂酸酰胺、山萘酸酰胺、羟基硬脂酸酰

胺等。作为不饱和脂肪酸酰胺的具体例,可以列举油酸酰胺、芥酸酰胺等。作为取代酰胺的具体例,可以列举N-油基棕榈酸酰胺、N-硬脂基硬脂酸酰胺、N-硬脂基油酸酰胺、N-油基硬脂酸酰胺、N-硬脂基芥酸酰胺等。另外,作为羟甲基酰胺的具体例,可以列举羟甲基硬脂酸酰胺等。作为饱和脂肪酸双酰胺的具体例,可以列举亚甲基双硬脂酸酰胺、亚乙基双癸酸酰胺、亚乙基双月桂酸酰胺、亚乙基双硬脂酸酰胺、亚乙基双羟基硬脂酸酰胺、亚乙基双山萘酸酰胺、六亚甲基双硬脂酸酰胺、六亚甲基双山萘酸酰胺、六亚甲基羟基硬脂酸酰胺、N,N'-二硬脂基己二酸酰胺、N,N'-二硬脂基癸二酸酰胺等。作为不饱和脂肪酸双酰胺的具体例,可以列举亚乙基双油酸酰胺、亚乙基双芥酸酰胺、六亚甲基双油酸酰胺、N,N'-二油基己二酸酰胺、N,N'-二油基癸二酸酰胺等。作为脂肪酸酯酰胺的具体例,可以列举硬脂酰胺乙基硬脂酸酯等。另外,作为芳香族双酰胺的具体例,可以列举亚间苯二甲基双硬脂酸酰胺、亚间苯二甲基双羟基硬脂酸酰胺、N,N'-二硬脂基间苯二甲酸酰胺等。润滑剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0053] 在基材层1的表面存在润滑剂的情况下,作为其存在量没有特别限制,优选列举约 $3\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、更优选列举 $4\sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ 左右、更加优选列举 $5\sim 14\text{mg}/\text{m}^2$ 左右。

[0054] 存在于基材层1的表面的润滑剂既可以是由构成基材层1的树脂所含的润滑剂渗出的润滑剂,也可以是在基材层1的表面涂布的润滑剂。

[0055] 关于基材层1的厚度,只要能够发挥作为基材的功能即可,没有特别限制,例如可以列举 $3\sim 50\mu\text{m}$ 左右、优选列举 $10\sim 35\mu\text{m}$ 左右。基材层1为2层以上的树脂膜的叠层体的情况下,作为构成各层的树脂膜的厚度,分别优选列举 $2\sim 25\mu\text{m}$ 左右。

[0056] [粘接剂层2]

[0057] 在本发明的蓄电装置用外包装材中,粘接剂层2是出于提高基材层1与阻挡层3的粘接性的目的而根据需要设置在它们之间的层。

[0058] 粘接剂层2由能够将与基材层1和阻挡层3粘接的粘接剂形成。粘接剂层2的形成所使用的粘接剂没有限定,可以是化学反应型、溶剂挥发型、热熔融型、热压型等的任意种。另外,可以是双液固化型粘接剂(双液性粘接剂),也可以是单液固化型粘接剂(单液性粘接剂),也可以是不伴随固化反应的树脂。另外,粘接剂层2可以是单层,也可以是多层。

[0059] 作为粘接剂所含的粘接成分,具体而言,可以列举聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、共聚聚酯等聚酯;聚醚;聚氨酯;环氧树脂;酚醛树脂;尼龙6、尼龙66、尼龙12、共聚聚酰胺等聚酰胺;聚烯烃、环状聚烯烃、酸改性聚烯烃、酸改性环状聚烯烃等聚烯烃系树脂;聚乙酸乙烯酯;纤维素;(甲基)丙烯酸树脂;聚酰亚胺;聚碳酸酯;尿素树脂、三聚氰胺树脂等氨基树脂;氯丁二烯橡胶、丁腈橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶等橡胶;有机硅树脂等。这些粘接成分可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。这些粘接成分之中,优选列举聚氨酯粘接剂。另外,作为这些粘接成分的树脂能够通过同时使用适当的固化剂来提高粘接强度。上述固化剂能够根据粘接成分所具有的官能团而从多异氰酸酯、多官能环氧树脂、含噁唑啉基的聚合物、多胺树脂、酸酐等中适当选择。

[0060] 作为聚氨酯粘接剂,例如可以列举包含含有多元醇化合物的主剂与含有异氰酸酯化合物的固化剂的聚氨酯粘接剂。优选列举将聚酯多元醇、聚醚多元醇和丙烯酸多元醇等多元醇作为主剂、将芳香族系或脂肪族系的聚异氰酸酯作为固化剂的双液固化型的聚氨酯

粘接剂。另外,作为多元醇化合物,优选使用除了重复单元的末端的羟基之外在侧链也具有羟基的聚酯多元醇。通过使粘接剂层2由聚氨酯粘接剂形成,能够赋予蓄电装置用外包装材料优异的电解液耐性,即使在侧面附着电解液,也能够抑制基材层1剥离。

[0061] 另外,只要不阻碍粘接性,粘接剂层2中也允许添加其它成分,可以含有着色剂、热塑性弹性体、增粘剂、填料等。通过使粘接剂层2含有着色剂,能够将蓄电装置用外包装材料着色。作为着色剂,能够使用颜料、染料等的公知的物质。另外,着色剂既可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0062] 颜料的种类只要是不损害粘接剂层2的粘接性的范围即可,没有特别限定。作为有机颜料,例如可以列举偶氮系、酞菁系、喹吖啶酮系、蒽醌系、二噁嗪系、靛蓝硫靛系、茈萘一花系、异假吡啶系、苯并咪唑酮系等的颜料,作为无机颜料,可以列举碳黑系、氧化钛系、镉系、铅系、氧化铬系、铁系等的颜料,另外还可以列举云母(mica)的微粉末、鱼鳞箔等。

[0063] 着色剂之中,例如为了使蓄电装置用外包装材料的外观成为黑色,优选碳黑。

[0064] 作为颜料的平均粒径,没有特别限制,例如可以列举 $0.05 \sim 5\mu\text{m}$ 左右、优选列举 $0.08 \sim 2\mu\text{m}$ 左右。需要说明的是,颜料的平均粒径是通过激光衍射/散射式粒径分布测定装置测得的中值粒径。

[0065] 作为粘接剂层2中的颜料的含量,只要能够使蓄电装置用外包装材料着色即可,没有特别限制,例如可以列举 $5 \sim 60$ 质量%左右、优选列举 $10 \sim 40$ 质量%。

[0066] 粘接剂层2的厚度只要能够使基材层1与阻挡层3粘接即可,没有特别限制,例如为约 $1\mu\text{m}$ 以上、约 $2\mu\text{m}$ 以上。另外,粘接剂层2的厚度例如为约 $10\mu\text{m}$ 以下,约 $5\mu\text{m}$ 以下。关于粘接剂层2的厚度的优选范围,可以列举 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 左右、 $1 \sim 5\mu\text{m}$ 左右、 $2 \sim 10\mu\text{m}$ 左右、 $2 \sim 5\mu\text{m}$ 左右。

[0067] [着色层]

[0068] 着色层是在基材层1与阻挡层3之间根据需要设置的层(省略图示)。在具有粘接剂层2的情况下,可以在基材层1与粘接剂层2之间、粘接剂层2与阻挡层3之间设置着色层。另外,也可以在基材层1的外侧设置着色层。通过设置着色层,能够使蓄电装置用外包装材料着色。

[0069] 着色层例如可以通过将含有着色剂的油墨涂布于基材层1的表面或阻挡层3的表面而形成。作为着色剂,能够使用颜料、染料等的公知的物质。另外,着色剂既可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0070] 作为着色层所含的着色剂的具体例子,能够例示与[粘接剂层2]一栏中例示的物质相同的物质。

[0071] [阻挡层3]

[0072] 蓄电装置用外包装材料中,阻挡层3是至少抑制水分的浸入的层。

[0073] 作为阻挡层3,例如可以列举具有阻挡性的金属箔、蒸镀膜、树脂层等。作为蒸镀膜,可以列举金属蒸镀膜、无机氧化物蒸镀膜、含碳无机氧化物蒸镀膜等,作为树脂层,可以列举聚偏氯乙烯、以氯三氟乙烯(CTFE)为主成分的聚合物类或以四氟乙烯(TFE)为主成分的聚合物类、具有氟烷基的聚合物、和以氟烷基单位为主成分的聚合物类等的含氟树脂、聚乙烯醇共聚物等。另外,作为阻挡层3,可以列举设置有这些蒸镀膜和树脂层中的至少1层的树脂膜等。阻挡层3可以设置多层。阻挡层3优选包含由金属材料构成的层。作为构成阻挡层3的金属材料,具体来说可以列举铝合金、不锈钢、钛钢、钢板等,作为金属箔使用的情况下,

优选包含铝合金箔和不锈钢箔中的至少一种。

[0074] 关于铝合金箔,从提高蓄电装置用外包装材料的成型性的观点考虑,例如,更优选为由经过退火处理的铝合金等构成的软质铝合金箔,从进一步提高成型性的观点考虑,优选含有铁的铝合金箔。在含有铁的铝合金箔(100质量%)中,铁的含量优选为0.1~9.0质量%,更优选为0.5~2.0质量%。通过使铁的含量在0.1质量%以上,能够得到具有更优异的成型性的蓄电装置用外包装材料。通过使铁的含量在9.0质量%以下,能够得到柔软性更优异的蓄电装置用外包装材料。作为软质铝合金箔,例如可以列举具有JIS H4160:1994A8021H-0、JIS H4160:1994A8079H-0、JIS H4000:2014A8021P-0、或JIS H4000:2014A8079P-0所规定的组成的铝合金箔。另外,根据需要,也可以添加硅、镁、铜、锰等。另外,软质化能够通过退火处理等进行。

[0075] 另外,作为不锈钢箔,可以列举奥氏体系、铁素体系、奥氏体-铁素体系、马氏体系、析出固化系的不锈钢箔等。另外,从提供成型性优异的蓄电装置用外包装材料的观点考虑,不锈钢箔优选由奥氏体系的不锈钢构成。

[0076] 作为构成不锈钢箔的奥氏体系的不锈钢的具体例,可以列举SUS304、SUS301、SUS316L等,这些之中,特别优选SUS304。

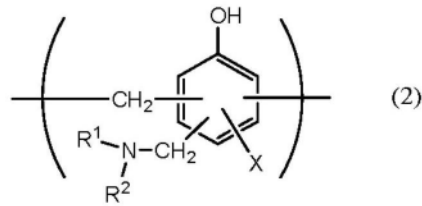
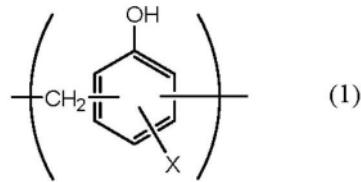
[0077] 关于阻挡层3的厚度,为金属箔的情况下,只要能够发挥至少抑制水分的浸入的作为阻挡层的功能即可,例如可以列举9~200 $\mu\text{m}$ 左右。阻挡层3的厚度优选为约85 $\mu\text{m}$ 以下、更优选为约50 $\mu\text{m}$ 以下、更加优选为约40 $\mu\text{m}$ 以下、特别优选为约35 $\mu\text{m}$ 以下。另外,阻挡层3的厚度优选为约10 $\mu\text{m}$ 以上、更加优选为约20 $\mu\text{m}$ 以上、更优选为约25 $\mu\text{m}$ 以上。作为该厚度的优选范围,可以列举10~85 $\mu\text{m}$ 左右、10~50 $\mu\text{m}$ 左右、10~40 $\mu\text{m}$ 左右、10~35 $\mu\text{m}$ 左右、20~85 $\mu\text{m}$ 左右、20~50 $\mu\text{m}$ 左右、20~40 $\mu\text{m}$ 左右、20~35 $\mu\text{m}$ 左右、25~85 $\mu\text{m}$ 左右、25~50 $\mu\text{m}$ 左右、25~40 $\mu\text{m}$ 左右、25~35 $\mu\text{m}$ 左右。阻挡层3由铝合金箔构成的情况下,特别优选上述范围。另外,特别是在阻挡层3由不锈钢箔构成的情况下,作为不锈钢箔的厚度,优选列举约60 $\mu\text{m}$ 以下、更优选列举约50 $\mu\text{m}$ 以下、更加优选列举约40 $\mu\text{m}$ 以下、更加优选列举约30 $\mu\text{m}$ 以下、特别优选列举约25 $\mu\text{m}$ 以下。另外,作为不锈钢箔的厚度优选列举约10 $\mu\text{m}$ 以上,更优选列举约15 $\mu\text{m}$ 以上。另外,作为不锈钢箔的厚度的优选厚度的范围,可以列举10~60 $\mu\text{m}$ 左右、10~50 $\mu\text{m}$ 左右、10~40 $\mu\text{m}$ 左右、10~30 $\mu\text{m}$ 左右、10~25 $\mu\text{m}$ 左右、15~60 $\mu\text{m}$ 左右、15~50 $\mu\text{m}$ 左右、15~40 $\mu\text{m}$ 左右、15~30 $\mu\text{m}$ 左右、15~25 $\mu\text{m}$ 左右。

[0078] 另外,阻挡层3为金属箔的情况下,为了防止溶解、腐蚀等,优选至少在与基材层相反一侧的面具有耐腐蚀性被膜。阻挡层3也可以在两个表面具有耐腐蚀性被膜。其中,耐腐蚀性被膜例如是指对阻挡层的表面进行勃姆膜处理等热水改性处理、化学法表面处理、阳极氧化处理、镍或铬等镀层处理、涂布涂敷剂的防腐蚀处理而使阻挡层具有耐腐蚀性的薄膜。作为形成耐腐蚀性被膜的处理,可以进行1种,也可以组合进行2种以上。另外,不只是1层,也可以多层化。进一步而言,在这些处理中,热水改性处理和阳极氧化处理是利用处理剂使金属箔表面溶解而形成耐腐蚀性优异的金属化合物的处理。另外,这些处理有时也包括在化学法表面处理的定义内。另外,阻挡层3具有耐腐蚀性被膜的情况下,包括耐腐蚀性被膜作为阻挡层3。

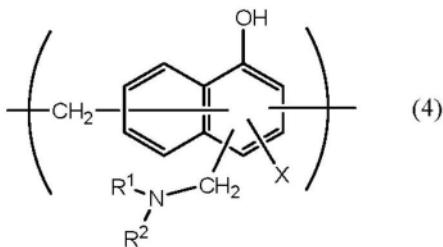
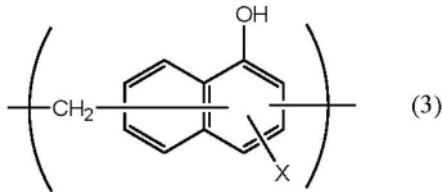
[0079] 耐腐蚀性被膜在蓄电器件用外包装材料的成型时表现如下的效果:防止阻挡层(例如铝合金箔)与基材层之间的脱层;防止阻挡层表面因电解质与水分反应所生成的氟化

氢而溶解、腐蚀,特别是在阻挡层为铝合金箔时,防止存在于阻挡层表面的氧化铝发生溶解、腐蚀;以及提高阻挡层表面的粘接性(润湿性);防止热封时基材层与阻挡层的脱层;防止成型时基材层与阻挡层的脱层。

[0080] 作为利用化学法表面处理形成的耐腐蚀性被膜,已知有各种被膜,主要可以列举含有磷酸盐、铬酸盐、氟化物、三嗪硫醇化合物和稀土氧化物中的至少1种的耐腐蚀性被膜等。作为使用磷酸盐、铬酸盐的化学法表面处理,例如可以列举铬酸铬酸盐处理、磷酸铬酸盐处理、磷酸-铬酸盐处理、铬酸盐处理等,作为用于这些处理的铬化合物,例如可以列举硝酸铬、氟化铬、硫酸铬、乙酸铬、草酸铬、磷酸二氢铬、铬酸乙酰乙酸盐、氯化铬、硫酸铬钾等。另外,作为用于这些处理的磷化合物,可以列举磷酸钠、磷酸钾、磷酸铵、多磷酸等。另外,作为铬酸盐处理,可以列举蚀刻铬酸盐处理、电解铬酸盐处理、涂布型铬酸盐处理等,优选涂布型铬酸盐处理。该涂布型铬酸盐处理是如下的处理:首先,利用碱浸渍法、电解清洗法、酸清洗法、电解酸清洗法、酸活化法等公知的处理方法对阻挡层(例如铝合金箔)的至少内层侧的面进行脱脂处理,之后,利用辊涂法、凹版印刷法、浸渍法等公知的涂布方法在脱脂处理面涂布以磷酸Cr(铬)盐、磷酸Ti(钛)盐、磷酸Zr(锆)盐、磷酸Zn(锌)盐等磷酸金属盐和这些金属盐的混合物为主要成分的处理液、或者以磷酸非金属盐和这些非金属盐的混合物为主要成分的处理液、或者由这些与合成树脂等的混合物构成的处理液,再进行干燥。处理液例如能够使用水、醇系溶剂、烃系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂等各种溶剂,优选水。另外,作为此时所使用的树脂成分,可以列举酚醛系树脂、丙烯酸系树脂等高分子等,可以列举使用具有下述通式(1)~(4)所示的重复单元的氨基化酚醛聚合物的铬酸盐处理等。需要说明的是,在该氨基化苯酚聚合物中,后述通式(1)~(4)所表示的重复单元可以含有单独1种,也可以是2种以上的任意的组合。丙烯酸系树脂优选为聚丙烯酸、丙烯酸甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯酸马来酸共聚物、丙烯酸苯乙烯共聚物、或它们的钠盐、铵盐、胺盐等衍生物。特别优选聚丙烯酸的铵盐、钠盐、或胺盐等的聚丙烯酸的衍生物。在本发明中,聚丙烯酸是指丙烯酸的聚合物。另外,丙烯酸系树脂优选是丙烯酸与二羧酸或二羧酸酐的共聚物,也优选是丙烯酸与二羧酸或二羧酸酐的共聚物的铵盐、钠盐或胺盐。丙烯酸系树脂既可以仅使用1种,也可以混合2种以上使用。



[0081]



[0082] 通式(1)~(4)中,X表示氢原子、羟基、烷基、羟基烷基、烯丙基或苄基。另外, $R^1$ 和 $R^2$ 分别相同或不同,表示羟基、烷基或羟基烷基。在通式(1)~(4)中,作为X、 $R^1$ 和 $R^2$ 所示的烷基,例如可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数1~4的直链或支链状烷基。另外,作为X、 $R^1$ 和 $R^2$ 所示的羟基烷基,例如可以列举羟基甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基、1-羟基丙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、1-羟基丁基、2-羟基丁基、3-羟基丁基、4-羟基丁基等被1个羟基取代的碳原子数1~4的直链或支链状烷基。在通式(1)~(4)中,X、 $R^1$ 和 $R^2$ 所示的烷基和羟基烷基分别可以相同,也可以不同。在通式(1)~(4)中,X优选为氢原子、羟基或羟基烷基。作为具有通式(1)~(4)所示的重复单位的氨基化苯酚聚合物的数均分子量,例如优选为500~100万左右,更优选为1000~2万左右。氨基化酚醛聚合物例如可以通过以下的方法进行制造:使苯酚化合物或萘酚化合物与甲醛缩聚,制造包含上述通式(1)或通式(3)所示的重复单元的聚合物,接着,利用甲醛和胺( $R^1R^2\text{NH}$ )将官能团( $-\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ )导入上述所得到的聚合物。氨基化酚醛聚合物可以单独使用1种,或者将2种以上混合使用。

[0083] 作为耐腐蚀性被膜的其它例子,可以列举通过涂布含有选自稀土元素氧化物溶胶、阴离子性聚合物、阳离子性聚合物中的至少1种的涂敷剂的涂布型防腐蚀处理而形成的薄膜。涂敷剂还可以含有磷酸或磷酸盐、使聚合物交联的交联剂。稀土元素氧化物溶胶中,在液体分散介质中分散有稀土元素氧化物的微粒(例如平均粒径100nm以下的颗粒)。作为稀土元素氧化物,可以列举氧化铈、氧化钇、氧化钆、氧化镧等,从进一步提高密合性的观点考虑,优选氧化铈。耐腐蚀性被膜所含的稀土元素氧化物可以单独使用1种,或者将2种以上组合使用。作为稀土元素氧化物溶胶的液体分散介质,例如可以使用水、醇系溶剂、烃系溶

剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醚系溶剂等各种溶剂,优选水。作为阳离子性聚合物,例如优选聚乙烯亚胺、由聚乙烯亚胺和具有羧酸的聚合物形成的离子高分子配位化合物、使伯胺与丙烯酸主骨架接枝聚合而成的伯胺接枝丙烯酸树脂、聚烯丙胺或其衍生物、氨基化酚等。另外,作为阴离子性聚合物,优选为聚(甲基)丙烯酸或其盐、或者以(甲基)丙烯酸或其盐为主要成分的共聚物。另外,交联剂优选为选自具有异氰酸酯基、缩水甘油基、羧基、噁唑啉基中的任意官能团的化合物和硅烷偶联剂中的至少1种。另外,上述磷酸或磷酸盐优选为缩合磷酸或缩合磷酸盐。

[0084] 作为耐腐蚀性被膜的一个例子,可以列举:使氧化铝、氧化钛、氧化铈、氧化锡等金属氧化物或硫酸钡的微粒分散在磷酸中,将所得到的分散液涂布于阻挡层的表面,以150°C以上进行烘烤处理,由此而形成的被膜。

[0085] 根据需要,耐腐蚀性被膜可以形成为进一步叠层有阳离子性聚合物和阴离子性聚合物中的至少一种的叠层结构。作为阳离子性聚合物、阴离子性聚合物,可以列举上述的聚合物。

[0086] 其中,耐腐蚀性被膜的组成分析例如可以利用飞行时间型二次离子质谱法进行。

[0087] 对于化学法表面处理中形成于阻挡层3的表面的耐腐蚀性被膜的量,没有特别限制,例如在进行涂布型铬酸盐处理的情况下,希望在阻挡层3的每1m<sup>2</sup>表面上,铬酸化合物的含有比例以铬换算计例如为0.5~50mg左右,优选为1.0~40mg左右;磷化合物的含有比例以磷换算计例如为0.5~50mg左右,优选1.0~40mg左右;以及氨基化酚醛聚合物的含有比例例如为1.0~200mg左右,优选为5.0~150mg左右。

[0088] 作为耐腐蚀性被膜的厚度,没有特别限制,从被膜的凝聚力、与阻挡层或热熔接性树脂层的密合力的观点考虑,优选列举1nm~20μm左右、更优选列举1nm~100nm左右、进一步优选列举1nm~50nm左右。需要说明的是,耐腐蚀性被膜的厚度能够通过利用透过电子显微镜的观察或将利用透过电子显微镜的观察与能量分散型X射线光谱法或电子线能量损失光谱法的组合来测定。通过利用飞行时间型二次离子质谱法的耐腐蚀性被膜的组成分析,能够检测到来自例如由Ce、P和O构成的二次离子(例如Ce<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>、CePO<sub>4</sub><sup>-</sup>等中的至少1种)、例如由Cr、P和O构成的二次离子(例如CrPO<sub>2</sub><sup>+</sup>、CrPO<sub>4</sub><sup>-</sup>等中的至少1种)的峰。

[0089] 利用棒涂法、辊涂法、凹版涂布法、浸渍法等,将含有用于形成耐腐蚀性被膜的化合物的溶液涂布于阻挡层的表面后,将阻挡层的温度加热至70~200°C左右,由此进行化学法表面处理。另外,在对阻挡层实施化学法表面处理前,也可以预先对阻挡层通过碱浸渍法、电解清洗法、酸清洗法、电解酸清洗法等进行脱脂处理。通过进行这样的脱脂处理,能够进一步高效地进行阻挡层的表面的化学法表面处理。另外,通过在脱脂处理中使用使含氟化合物溶解在无机酸中而得到的酸脱脂剂,不仅是金属箔的脱脂效果,还能够形成钝态的金属的氟化物,在这种情况下,也可以只进行脱脂处理。

[0090] [热熔接性树脂层4]

[0091] 本发明的蓄电装置用外包装材料中,热熔接性树脂层4相当于最内层,是发挥在蓄电装置的组装时热熔接性树脂层之间热熔接而将蓄电装置元件密封的功能的层(密封层)。

[0092] 热熔接性树脂层4包含聚丙烯和聚乙烯。在本发明的蓄电装置用外包装材料中,对于热熔接性树脂层4的与TD平行的方向且厚度方向y的剖面使用扫描型电子显微镜获取的剖面图像中能够观察到海岛结构。剖面图像例如图3的示意图所示,将位于比阻挡层3靠内

侧的层的合计厚度设为100%的情况下,从热熔接性树脂层4的与阻挡层3侧相反一侧的表面至12.5%的厚度的部分的范围内(图3的以虚线包围的区域)获取的剖面图像。热熔接性树脂层4的与阻挡层3侧相反一侧的表面成为厚度0%。以具体例说明,例如后述的实施例1、2那样,在依次叠层有基材层(包含粘接剂的厚度 $30\mu\text{m}$ )/粘接剂层( $3\mu\text{m}$ )/阻挡层( $40\mu\text{m}$ )/粘接层( $40\mu\text{m}$ )/热熔接性树脂层( $40\mu\text{m}$ )的蓄电装置用外包装材料中,位于比阻挡层3靠内侧的层为粘接层( $40\mu\text{m}$ )和热熔接性树脂层( $40\mu\text{m}$ ),将它们的合计厚度 $80\mu\text{m}$ 设为100%。另外,热熔接性树脂层4的与阻挡层3侧相反一侧的表面的位置是指蓄电装置用外包装材料10的内侧的表面(内表面),将该位置的厚度作为0%。并且,对于从该表面(厚度0%)至厚度12.5%的位置(即,将合计 $80\mu\text{m}$ 设为100%,厚度12.5%的位置是从热熔接性树脂层4的与阻挡层3侧相反一侧的表面至朝向阻挡层3侧的厚度达到 $10\mu\text{m}$ 的位置)的范围内,使用扫描型电子显微镜获取剖面图像。

[0093] 剖面图像中观察到海岛结构是指在剖面图像中观察到海的部分(海部)和岛的部分(岛部)。如上所述,在对于聚丙烯添加少量的聚乙烯并通过熔融挤出成型形成热熔接性树脂层时,形成在聚丙烯的海部中分散有聚乙烯的岛部的海岛结构。需要说明的是,为了观察该海岛结构,如后所述,对热熔接性树脂层的剖面利用四氧化钨等进行染色,使用扫描型电子显微镜获取剖面图像后进行观察。

[0094] 在本发明的蓄电装置用外包装材料中,在热熔接性树脂层4的剖面图像中,相对于海岛结构的岛部的合计个数,岛部之中的面积 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为80.0%以上。本发明的蓄电装置用外包装材料通过具有这样的特征,蓄电装置用外包装材料的冷成型导致的热熔接性树脂层的白化、蓄电装置用外包装材料的绝缘性的降低被抑制。即,在本发明的蓄电装置用外包装材料中,在包含聚丙烯和聚乙烯的热熔接性树脂层4中,全部岛部之中,面积 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下这样非常细微的岛部所占的比例被设定为较高,由此,能够有效地抑制热熔接性树脂层的聚丙烯部分与聚乙烯部分的界面产生细微的裂纹,作为结果,可以认为抑制了蓄电装置用外包装材料的冷成型导致的热熔接性树脂层4的白化、蓄电装置用外包装材料的绝缘性的降低。

[0095] 在热熔接性树脂层4的剖面图像中,相对于海岛结构的岛部的合计个数,岛部之中的面积 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例( $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)为80.0%以上即可,从更加有效地抑制上述的白化和绝缘性的降低的观点考虑,优选列举90.0%以上、更优选列举95.0%以上。其中,关于该合计个数的比例,例如为100.0%以下、99.0%以下、98.0%以下。作为该合计个数的比例的优选范围,例如可以列举80.0~100.0%左右、80.0~99.0%左右、80.0~98.0%左右、90.0~100.0%左右、90.0~99.0%左右、90.0~98.0%左右、95.0~100.0%左右、95.0~99.0%左右、95.0~98.0%左右。

[0096] 另外,从更加有效地抑制上述的白化和绝缘性的降低的观点考虑,在热熔接性树脂层4的剖面图像中,相对于海岛结构的岛部的合计个数,岛部之中的面积为 $0.01\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例( $0.01\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)优选为50.0%以上,更优选为55.0%以上,更加优选为60.0%以上。其中,该合计个数的比例例如为80.0%以下、75.0%以下、70.0%以下等。作为该合计个数的比例的优选范围,例如可以列举50.0~80.0%左右、50.0~75.0%左右、50.0~70.0%左右、55.0~80.0%左右、55.0

~75.0%左右、55.0~70.0%左右、60.0~80.0%左右、60.0~75.0%左右、60.0~70.0%左右。

[0097] 另外,从更加有效地抑制上述的白化和绝缘性的降低的观点考虑,在热熔接性树脂层4的剖面图像中,相对于海岛结构的岛部的合计个数,岛部之中的面积为 $0.03\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例( $0.03\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)优选为90.0%以上、更优选为95.0%以上、更加优选为97.0%以上。其中,该合计个数的比例例如为100.0%以下、99.0%以下、98.0%以下等。作为该合计个数的比例的优选范围,例如可以列举90.0~100.0%左右、90.0~99.0%左右、90.0~98.0%左右、95.0~100.0%左右、95.0~99.0%左右、95.0~98.0%左右、97.0~100.0%左右、97.0~99.0%左右、97.0~98.0%左右。

[0098] 另外,从更加有效地抑制上述的白化和绝缘性的降低的观点考虑,在热熔接性树脂层4的剖面图像中,相对于海岛结构的岛部的合计个数,岛部之中的面积为 $0.30\mu\text{m}^2$ 以上的岛部的合计个数的比例( $0.30\mu\text{m}^2$ 以上的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)优选为1.0%以下、更优选为0.5%以下、更加优选为0.1%以下。其中,该合计个数的比例例如为0.0%以上。

[0099] 另外,从更加有效地抑制上述的白化和绝缘性的降低的观点考虑,在热熔接性树脂层4的剖面图像中,相对于海岛结构的岛部的合计个数,岛部之中的面积为 $0.15\mu\text{m}^2$ 以上的岛部的合计个数的比例( $0.15\mu\text{m}^2$ 以上的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)优选为1.0%以下、更优选为0.5%以下、更加优选为0.1%以下。其中,该合计个数的比例例如为0.0%以上。

[0100] 另外,从更加有效地抑制上述的白化和绝缘性的降低的观点考虑,在热熔接性树脂层4的剖面图像中,相对于剖面图像的测定范围的面积,海岛结构的岛部的合计面积的比例(岛部的合计面积/剖面图像的测定范围的面积)优选列举12.0%以下、更优选列举5.0%以下、更加优选列举1.0%以下。关于该合计面积的比例,例如可以列举0.1%以上等。作为该合计面积的比例的优选范围,例如可以列举0.1~12.0%左右、0.1~5.0%左右、0.1~1.0%左右。

[0101] 关于上述各面积的岛部的合计面积的比例,除了热熔接性树脂层4所含的聚丙烯和聚乙烯的配合比例之外,还能够通过调整形成热熔接性树脂层4时的条件来达到上述的值(例如,在如后所述利用熔融挤出成型等形成热熔接性树脂层4的情况下,将利用冷却辊进行的热熔接性树脂层的冷却条件设为骤冷条件(例如,将熔融挤出的热熔接性树脂层与冷却辊的表面温度之差设定为 $70^\circ\text{C}$ 以上等),抑制聚丙烯中的聚乙烯的结晶成长等)。

[0102] 对于热熔接性树脂层4的剖面图像,作为测定海岛结构中的岛部的面积的比例的方法,如下所述。

[0103] <海岛结构中的岛部的面积和个数的比例的测定>

[0104] 在热固性的环氧树脂内包埋蓄电装置用外包装材并使其固化。利用市售品的旋转式超薄切片机(例如,LEICA制EMUC6)和玻璃刀制作与TD平行的方向且厚度方向y的剖面,此时,使用常温超薄切片机进行剖面制作。对蓄电装置用外包装材的热熔接性树脂层连同包埋树脂使用四氧化钨染色3小时。染色后,树脂发生膨胀而在剖面附近无法确认海岛结构,因此将膨胀部分利用超薄切片机进行修剪。之后,从切除了 $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 左右后的剖面,使

用金刚石刀进行采样,对于厚度100nm左右的经过染色的切片以后述方式进行观察。对于经过染色的切片,使用场发射型扫描电子显微镜(例如,日立高科技公司制S-4800)获取剖面图像。需要说明的是,如上所述,该剖面图像是在将位于比阻挡层靠内侧的层的合计厚度设为100%的情况下,从热熔接性树脂层的与阻挡层侧相反一侧的表面至12.5%的厚度的部分的范围内获取的剖面图像。作为场发射形扫描型电子显微镜,在使用例如日立高科技公司制S-4800的情况下,测定条件设为:加速电压:30kV,发射电流:10 $\mu$ A,检测器:透射检测器,倾斜:无(0°),观察倍率5000倍。之后,对该剖面图像,利用能够进行二值化的图像处理软件(例如,Keyence电子显微镜VHX-5000附带的图像解析软件),将海岛结构的岛部和海部进行二值化。作为图像处理软件,例如使用Keyence电子显微镜VHX-5000附带的图像解析软件的情况下,具体而言,能够以图像解析软件的亮度(标准)的条件开始测量,将提取区域(测定范围)设为矩形状(纵7 $\mu$ m,横13 $\mu$ m)、拍摄大小设为标准(1600 $\times$ 1200)、倾斜角度设为0度、拍摄模式设为普通拍摄、提取对象为“暗区域”。另外,通过自动测量,对未能提取的部分和多余的提取处进行校正,测定提取的位置处(岛部)的合计面积和合计个数。此时,分别测定存在于提取区域的全部岛部的面积和个数。使用获取的数据,分别计算全部岛部的合计面积相对于剖面图像的测定范围的面积的比例(岛部的合计面积/剖面图像的测定范围的面积),全部岛部之中面积分别为0.01 $\mu$ m<sup>2</sup>以下的岛部的合计个数的比例(0.01 $\mu$ m<sup>2</sup>以下的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)、0.02 $\mu$ m<sup>2</sup>以下的岛部的合计个数的比例(0.02 $\mu$ m<sup>2</sup>以下的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)、0.03 $\mu$ m<sup>2</sup>以下的岛部的合计个数的比例(0.03 $\mu$ m<sup>2</sup>以下的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)、0.30 $\mu$ m<sup>2</sup>以上的岛部的合计个数的比例(0.30 $\mu$ m<sup>2</sup>以上的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)、0.15 $\mu$ m<sup>2</sup>以上的岛部的合计个数的比例(0.15 $\mu$ m<sup>2</sup>以上的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)。

[0105] 作为丙烯,可以列举均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如丙烯与乙烯的嵌段共聚物、丙烯与丁烯的嵌段共聚物、丙烯与乙烯与丁烯的嵌段共聚物,优选丙烯与乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如丙烯与乙烯的无规共聚物、丙烯与丁烯的无规共聚物、丙烯与乙烯与丁烯的无规共聚物,优选丙烯与乙烯的无规共聚物)、丙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物等。另外,作为乙烯,可以列举低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状低密度聚乙烯、乙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物等。热熔接性树脂层4所含的聚丙烯和聚乙烯分别可以为1种,也可以为2种以上。

[0106] 热熔接性树脂层4优选为由含有45质量%以下的聚乙烯的聚丙烯树脂组合物形成。热熔接性树脂层4中的聚乙烯的含有率调整为:在上述的剖面图像中,相对于海岛结构的岛部的合计个数,岛部之中面积为0.02 $\mu$ m<sup>2</sup>以下的岛部的合计个数的比例为80.0%以上。聚乙烯的含有率例如为约45质量%以下、优选为约30质量%以下、更优选为约20质量%以下,另外优选为约5质量%以上、更优选为约10质量%以上,作为优选范围,可以列举5~45质量%左右、5~30质量%左右、5~20质量%左右、10~45质量%左右、10~30质量%左右、10~20质量%左右。另外,聚丙烯的含有率例如为95质量%以下、90质量%以下。另外,聚丙烯的含有率例如为55质量%以上、70质量%以上、80质量%以上。作为聚丙烯的含有率的优选范围,可以列举55~95质量%左右、70~95质量%左右、80~95质量%左右、55~90质量%左右、70~90质量%左右、80~90质量%左右。另外,作为聚丙烯树脂组合物中的聚丙烯和聚乙烯的质量比,相对于聚丙烯100质量份,聚乙烯优选列举5~80质量份左右、更优选

5~45质量份左右、更加优选10~30质量份左右。

[0107] 热熔接性树脂层4中,除了聚丙烯和聚乙烯之外,还可以含有其它的树脂。作为其它的树脂,例如可以列举酸改性聚烯烃。

[0108] 酸改性聚烯烃是指通过对聚烯烃利用酸成分进行嵌段聚合或接枝聚合而改性得到的聚合物。

[0109] 作为酸改性的聚烯烃,具体而言,可以列举低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状低密度聚乙烯等聚乙烯;乙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物;均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如丙烯与乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如丙烯与乙烯的无规共聚物)等聚丙烯;丙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物;乙烯-丁烯-丙烯的三元共聚物等。这些之中,优选聚丙烯。为共聚物时的聚烯烃树脂可以是嵌段共聚物,也可以是无规共聚物。这些聚烯烃系树脂可以单独使用1种,也可以使用2种以上。

[0110] 另外,酸改性聚烯烃也能够使用在上述的聚烯烃上共聚有丙烯酸或甲基丙烯酸等极性分子的共聚物、或交联聚烯烃等聚合物等。另外,作为用于酸改性的酸成分,例如可以列举马来酸、丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、衣康酸酐等的羧酸或其酸酐。

[0111] 酸改性聚烯烃也可以是酸改性环状聚烯烃。作为酸改性环状聚烯烃,可以是将构成环状聚烯烃的单体的一部分替换成酸成分来进行共聚,或对环状聚烯烃使酸成分嵌段聚合或接枝聚合而得到的聚合物。对于被酸改性的环状聚烯烃来说,与上述相同。另外,作为用于酸改性的酸成分,与在上述的聚烯烃改性中所使用的酸成分相同。

[0112] 作为优选的酸改性聚烯烃,可以列举被羧酸或其酸酐改性的聚烯烃、被羧酸或其酸酐改性的聚丙烯、马来酸酐改性聚烯烃、马来酸酐改性聚丙烯。

[0113] 热熔接性树脂层4可以仅由1层形成,也可以由相同或不同的树脂形成为2层以上。

[0114] 另外,热熔接性树脂层4中,可以根据需要含有润滑剂等。热熔接性树脂层4含有润滑剂的情况下,可以提高蓄电装置用外包装材料的成型性。作为润滑剂,没有特别限制,能够使用公知的润滑剂。润滑剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0115] 作为润滑剂没有特别限制,优选列举酰胺类润滑剂。作为润滑剂的具体例,可以列举基材层1中所例示的润滑剂。润滑剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0116] 在热熔接性树脂层4的表面存在润滑剂的情况下,其存在量没有特别限制,从提高蓄电装置用外包装材料的成型性的观点考虑,优选 $10\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 左右、更加优选 $15\sim 40\text{mg}/\text{m}^2$ 左右。

[0117] 存在于热熔接性树脂层4的表面的润滑剂可以是构成热熔接性树脂层4的树脂所含的润滑剂渗出而成的,也可以是涂布在热熔接性树脂层4的表面的润滑剂。

[0118] 另外,关于热熔接性树脂层4的厚度,只要能够发挥热熔接性树脂层彼此热熔接而使蓄电装置元件密封的功能即可,没有特别限制,例如可以列举约 $100\mu\text{m}$ 以下、优选列举约 $85\mu\text{m}$ 以下、更优选列举 $15\sim 85\mu\text{m}$ 左右。需要说明的是,例如,后述的粘接层5的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上的情况下,作为热熔接性树脂层4的厚度,优选列举约 $85\mu\text{m}$ 以下、更优选列举 $15\sim 45\mu\text{m}$ 左右,例如后述的粘接层5的厚度低于 $10\mu\text{m}$ 的情况下或没有设有粘接层5的情况下,作为热熔接性树脂层4的厚度,优选列举约 $20\mu\text{m}$ 以上、更优选列举 $35\sim 85\mu\text{m}$ 左右。

[0119] 热熔接性树脂层4优选通过熔融挤出成型形成。另外,具有后述的粘接层5的情况下,粘接层5与热熔接性树脂层4优选通过熔融共挤出成型形成。在本发明中,优选将形成热

熔接性树脂层4的熔融树脂的冷却条件设为骤冷条件,抑制聚丙烯中的聚乙烯的结晶成长,由此可以将上述的剖面图像中岛部之中面积为 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数相对于海岛结构的岛部的合计个数的比例调整为80.0%以上。例如,如上所述,能够适当调整热熔接性树脂层4所含的聚丙烯和聚乙烯的配合比例,并且将以熔融挤出成型等形成热熔接性树脂层4时利用冷却辊(一边运送由熔融树脂形成的片材同时进行冷却的辊)的熔融树脂(形成热熔接性树脂层的熔融树脂)的冷却条件设为骤冷条件(例如,通过将熔融挤出的热熔接性树脂层与冷却辊的表面温度之差设定为 $70^\circ\text{C}$ 以上等),抑制聚丙烯中的聚乙烯的结晶成长,由此可以将上述的剖面图像中岛部之中面积为 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数相对于海岛结构的岛部的合计个数的比例调整为80.0%以上。粘接层5与热熔接性树脂层4通过熔融共挤出成型形成的情况下,优选将粘接层5的厚度设为 $15\sim 45\mu\text{m}$ ,将热熔接性树脂层4的厚度设为 $15\sim 45\mu\text{m}$ 。

[0120] [粘接层5]

[0121] 在本发明的蓄电装置用外包装材中,粘接层5是为了使阻挡层3(或耐酸性被膜)与热熔接性树脂层4牢固地粘接而在它们之间根据需要设置的层。

[0122] 粘接层5由能够将阻挡层3与热熔接性树脂层4粘接的树脂形成。作为用于形成粘接层5的树脂,例如能够使用与粘接剂层2中例示的粘接剂相同的树脂。需要说明的是,作为用于形成粘接层5的树脂,优选包含聚烯烃骨架,可以列举上述的热熔接性树脂层4中例示的聚烯烃、酸改性聚烯烃。构成粘接层5的树脂是否包含聚烯烃骨架能够通过例如红外光谱法、气相色谱法质量分析法等进行分析,不特别限定分析方法。另外,在利用红外光谱法对构成粘接层5的树脂进行分析时,优选检测到源自马来酸酐的峰。例如,在利用红外光谱法对马来酸酐改性聚烯烃进行测定时,在波数 $1760\text{cm}^{-1}$ 附近和波数 $1780\text{cm}^{-1}$ 附近检测到来自马来酸酐的峰。但是,如果酸改性度低时,会有峰变小而无法检出的情况。这种情况下,能够利用核磁共振光谱法进行分析。

[0123] 从将阻挡层3与热熔接性树脂层4牢固地粘接的观点考虑,粘接层5优选包含酸改性聚烯烃。作为酸改性聚烯烃,特别优选被羧酸或其酸酐改性的聚烯烃、被羧酸或其酸酐改性的聚丙烯、马来酸酐改性聚烯烃、马来酸酐改性聚丙烯。

[0124] 另外,从使蓄电装置用外包装材的厚度变薄、行车鞣成型后的形状稳定性优异的蓄电装置用外包装材的观点考虑,粘接层5中,更优选为包含酸改性聚烯烃和固化剂的树脂组合物的固化物。作为酸改性聚烯烃,能够优选例示上述的物质。

[0125] 另外,粘接层5优选为包含酸改性聚烯烃以及选自具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和具有环氧基的化合物中的至少一种的树脂组合物的固化物,特别优选为包含酸改性聚烯烃以及选自具有异氰酸酯基的化合物和具有环氧基的化合物中的至少一种的树脂组合物的固化物。另外,粘接层5优选包含选自聚氨酯、聚酯和环氧树脂中的至少一种,更优选包含聚氨酯和环氧树脂。作为聚酯,例如优选酰胺酯树脂。酰胺酯树脂一般通过羧基与噁唑啉基的反应生成。粘接层5更优选为包含这些树脂中的至少一种和上述酸改性聚烯烃的树脂组合物的固化物。需要说明的是,粘接层5中残留有具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物、环氧树脂等的固化剂的未反应物的情况下,未反应物的存在能够通过例如选自红外光谱法、拉曼光谱法、飞行时间型二次离子质量分析法(TOF—SIMS)等的方法进行确认。

[0126] 另外,从进一步提高阻挡层3与粘接层5的密合性的观点考虑,粘接层5优选为包含具有选自氧原子、杂环、C=N键和C—O—C键中的至少一种的固化剂的树脂组合物的固化物。作为具有杂环的固化剂,例如可以列举具有噁唑啉基的固化剂、具有环氧基的固化剂等。另外,作为具有C=N键的固化剂,可以列举具有噁唑啉基的固化剂,具有异氰酸酯基的固化剂等。另外,作为具有C—O—C键的固化剂,可以列举具有噁唑啉基的固化剂、具有环氧基的固化剂、聚氨酯等。粘接层5包含这些固化剂的树脂组合物的固化物这一点能够通过例如气体色谱质量分析(GCMS)、红外光谱法(IR)、飞行时间型二次离子质量分析法(TOF—SIMS)、X射线光电子光谱法(XPS)等的方法进行确认。

[0127] 作为具有异氰酸酯基的化合物,没有特别限制,从有效地提高阻挡层3与粘接层5的密合性的观点考虑,优选列举多官能异氰酸酯化合物。多官能异氰酸酯化合物只要是具有2个以上的异氰酸酯基的化合物即可,没有特别限定。作为多官能异氰酸酯系固化剂的具体例子,可以列举戊烷二异氰酸酯(PDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、将它们聚合物化或脲酸酯化而成的化合物、它们的混合物或与其它聚合物的共聚物等。另外,可以列举加成体、缩二脲体、异氰脲酸酯体等。

[0128] 作为粘接层5中的具有异氰酸酯基的化合物的含量,在构成粘接层5的树脂组合物中,优选在0.1~50质量%的范围,更优选0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻挡层3与粘接层5的密合性。

[0129] 具有噁唑啉基的化合物只要是具有噁唑啉骨骼的化合物即可,没有特别限定。作为具有噁唑啉基的化合物的具体例子,可以列举具有聚苯乙烯主链的化合物、具有丙烯酸主链的化合物等。另外,作为市售品,例如可以列举日本触媒公司制的EPOCROS系列等。

[0130] 作为粘接层5中的具有噁唑啉基的化合物的比例,在构成粘接层5的树脂组合物中,优选在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻挡层3与粘接层5的密合性。

[0131] 作为具有环氧基的化合物,例如可以列举环氧树脂。作为环氧树脂,只要是利用存在于分子内的环氧基而形成交联构造的树脂即可,没有特别限制,能够使用公知的环氧树脂。作为环氧树脂的重均分子量,优选列举50~2000左右、更优选列举100~1000左右、更加优选列举200~800左右。需要说明的是,在第1发明中,环氧树脂的重均分子量是使用聚苯乙烯作为标准样品的条件下测得的、通过凝胶浸透色谱(GPC)测得的值。

[0132] 作为环氧树脂的具体例子,可以列举三羟甲基丙烷的缩水甘油醚衍生物、双酚A二缩水甘油醚、改性双酚A二缩水甘油醚、酚醛清漆缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚等。环氧树脂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0133] 作为粘接层5中的环氧树脂的比例,在构成粘接层5的树脂组合物中,优选在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻挡层3与粘接层5的密合性。

[0134] 作为聚氨酯,没有特别限制,能够使用公知的聚氨酯。粘接层5例如可以是双液固化型聚氨酯的固化物。

[0135] 作为粘接层5中的聚氨酯的比例,在构成粘接层5的树脂组合物中,优选在0.1~50质量%的范围,更优选在0.5~40质量%的范围。由此,在存在诱发电解液等的阻挡层的腐

蚀的成分的气氛中,能够有效地提高阻挡层3与粘接层5的密合性。

[0136] 需要说明的是,粘接层5为包含选自具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和环氧树脂中的至少一种以及上述酸改性聚烯烃的树脂组合物的固化物的情况下,酸改性聚烯烃作为主剂发挥功能,具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和具有环氧基的化合物分别作为固化剂发挥功能。

[0137] 粘接层5的厚度优选为约50 $\mu\text{m}$ 以下、约45 $\mu\text{m}$ 以下、约30 $\mu\text{m}$ 以下、约20 $\mu\text{m}$ 以下、约5 $\mu\text{m}$ 以下。另外,粘接层5的厚度优选为约0.1 $\mu\text{m}$ 以上、约0.5 $\mu\text{m}$ 以上、约5 $\mu\text{m}$ 以上、约10 $\mu\text{m}$ 以上、约15 $\mu\text{m}$ 以上。作为该厚度的范围,优选列举0.1~50 $\mu\text{m}$ 左右、0.1~45 $\mu\text{m}$ 左右、0.1~30 $\mu\text{m}$ 左右、0.1~20 $\mu\text{m}$ 左右、0.1~5 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~50 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~45 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~30 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~20 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~5 $\mu\text{m}$ 左右、5~50 $\mu\text{m}$ 左右、5~45 $\mu\text{m}$ 左右、5~30 $\mu\text{m}$ 左右、5~20 $\mu\text{m}$ 左右、10~50 $\mu\text{m}$ 左右、10~45 $\mu\text{m}$ 左右、10~30 $\mu\text{m}$ 左右、10~20 $\mu\text{m}$ 左右、15~50 $\mu\text{m}$ 左右、15~45 $\mu\text{m}$ 左右、15~30 $\mu\text{m}$ 左右、15~20 $\mu\text{m}$ 左右等。

[0138] 更具体而言,特别是在为粘接剂层2所例示的粘接剂、或酸改性聚烯烃与固化剂的固化物时,优选列举1~10 $\mu\text{m}$ 左右、更优选列举1~5 $\mu\text{m}$ 左右。另外,特别是在为使用热熔接性树脂层4所例示的树脂(酸改性聚烯烃等)的情况下,优选列举5~50 $\mu\text{m}$ 左右、5~45 $\mu\text{m}$ 左右、10~50 $\mu\text{m}$ 左右、10~45 $\mu\text{m}$ 左右、15~50 $\mu\text{m}$ 左右、15~45 $\mu\text{m}$ 左右。需要说明的是,在粘接层5为粘接剂层2中例示的粘接剂、或包含酸改性聚烯烃和固化剂的树脂组合物的固化物的情况下,例如,能够在涂布该树脂组合物后,通过加热等使其固化来形成粘接层5。另外,在使用热熔接性树脂层4中例示的树脂的情况下,例如能够通过热熔接性树脂层4与粘接层5的熔融共挤出成型来适当地形成。

[0139] [表面覆盖层6]

[0140] 出于提高外观设计性、耐电解液性、耐擦伤性、成型性等中的至少一个目的,本发明的蓄电装置用外包装材料可以根据需要在基材层1之上(基材层1的与阻挡层3相反一侧)具有表面覆盖层6。表面覆盖层6是在使用蓄电装置用外包装材料组装蓄电装置时位于蓄电装置用外包装材料的最外层侧的层。

[0141] 表面覆盖层6例如能够由聚偏氯乙烯、聚酯、聚氨酯、丙烯酸树脂、环氧树脂等的树脂形成。

[0142] 形成表面覆盖层6的树脂为固化型的树脂的情况下,该树脂可以是单液固化型和双液固化型中的任意类型,优选双液固化型。作为双液固化型树脂,例如可以列举双液固化型聚氨酯、双液固化型聚酯、双液固化型环氧树脂等。这些之中优选双液固化型聚氨酯。

[0143] 作为双液固化型聚氨酯,例如可以列举包含含有多元醇化合物的主剂和含有异氰酸酯化合物的固化剂的聚氨酯。优选列举以聚酯多元醇、聚醚多元醇和丙烯酸多元醇等的多元醇作为主剂、以芳香族系或脂肪族系的多异氰酸酯作为固化剂的双液固化型的聚氨酯。另外,作为多元醇化合物,优选使用除了重复单元的末端的羟基之外还在侧链也具有羟基的聚酯多元醇。通过使表面覆盖层6由聚氨酯形成,能够赋予蓄电装置用外包装材料优异的电解液耐性。

[0144] 表面覆盖层6中,在表面覆盖层6的表面和内部的至少一方,可以根据该表面覆盖层6或其表面应具备的功能性等,根据需要包含上述润滑剂、防粘连剂、消光剂、阻燃剂、抗氧化剂、增粘剂、抗带电剂等添加剂。作为添加剂,例如可以列举平均粒径为0.5nm~5 $\mu\text{m}$

左右的微粒。添加剂的平均粒径为通过激光衍射/散射式粒径分布测定装置测得的中值粒径。

[0145] 添加剂可以是无机物和有机物中的任意种。另外,关于添加剂的形状也没有特别限制,例如可以列举球状、纤维状、板状、不定形、鳞片状等。

[0146] 作为添加剂的具体例子,可以列举滑石、二氧化硅、石墨、高岭土、蒙脱石、云母、水滑石、二氧化硅凝胶、沸石、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锌、氧化镁、氧化铝、氧化钨、氧化铈、氧化钛、氧化铈、硫酸钙、硫酸钡、碳酸钙、硅酸钙、碳酸锂、苯甲酸钙、草酸钙、硬脂酸镁、氧化铝、碳黑、碳纳米管、高熔点尼龙、丙烯酸酯树脂、交联丙烯酸、交联苯乙烯、交联聚乙烯、苯并胍胺、金、铝、铜、镍等。添加剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。这些添加剂中,从分散稳定性和成本等观点考虑,优选列举二氧化硅、硫酸钡、氧化钛。另外,对于添加剂也可以在表面实施绝缘处理、高分散性处理等的各种表面处理。

[0147] 作为形成表面覆盖层6的方法,没有特别限制,例如可以列举涂布形成表面覆盖层6的树脂的方法。在表面覆盖层6中配合添加剂的情况下,涂布混合有添加剂的树脂即可。

[0148] 作为表面覆盖层6的厚度,只要表面覆盖层6能够发挥上述功能即可,没有特别限制,例如可以列举0.5~10 $\mu\text{m}$ 左右、优选列举1~5 $\mu\text{m}$ 左右。

### [0149] 3. 蓄电装置用外包装材料的制造方法

[0150] 关于蓄电装置用外包装材料的制造方法,只要能够得到叠层有本发明的蓄电装置用包装材料所具备的各层的叠层体即可,没有特别限制,可以列举包括从外侧向内侧至少依次叠层基材层1、阻挡层3和热熔接性树脂层4的工序的方法。具体而言,该蓄电装置用外包装材料的制造方法包括至少依次叠层基材层、阻挡层、热熔接性树脂层而得到叠层体的工序,上述热熔接性树脂层包含聚丙烯和聚乙烯,对于上述热熔接性树脂层的与TD平行的方向且厚度方向y的剖面使用扫描型电子显微镜获取的剖面图像中观察海岛结构,上述剖面图像中,相对于上述海岛结构的岛部的合计个数,上述岛部之中的面积为0.02 $\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为80.0%以上。

[0151] 作为本发明的蓄电装置用外包装材料的制造方法的一个例子,如下所述。首先,形成依次叠层有基材层1、粘接剂层2、阻挡层3的叠层体(以下,有时表述为“叠层体A”)。叠层体A的形成能够通过如下的干式层压法进行,具体而言,在基材层1上或根据需要对表面进行了化学法表面处理的阻挡层3上将用于形成粘接剂层2的粘接剂利用凹版涂布法、辊涂法等的涂布方法进行涂布,干燥后,使该阻挡层3或基材层1叠层,并使粘接剂层2固化。

[0152] 接下来,在叠层体A的阻挡层3上叠层热熔接性树脂层4。在阻挡层3上直接叠层热熔接性树脂层4的情况下,在叠层体A的阻挡层3上,将热熔接性树脂层45通过热层压法、挤出层压法等方法进行叠层即可。另外,在阻挡层3与热熔接性树脂层4之间设置粘接层5的情况下,例如可以列举如下等方法:(1)在叠层体A的阻挡层3上,将粘接层5和热熔接性树脂层4挤出而叠层的方法(共挤出层压法、串联层压法);(2)另外形成叠层有粘接层5和热熔接性树脂层4的叠层体,将其通过热层压法叠层在叠层体A的阻挡层3上的方法,或者,形成在叠层体A的阻挡层3上叠层有粘接层5的叠层体,将其通过热层压法叠层于热熔接性树脂层4的方法;(3)在叠层体A的阻挡层3与预先制膜成片状的热熔接性树脂层4之间,一边流入熔融的粘接层5,一边通过粘接层5将叠层体A与热熔接性树脂层4贴合的方法(夹层层压法);(4)在叠层体A的阻挡层3上,溶液涂布用于形成粘接层5的粘接剂,之后进行干燥的方法,或

者,进一步进行烘烤的方法等,由此进行叠层,在该粘接层5上叠层预先制膜成片状的热熔接性树脂层4的方法。

[0153] 设置表面覆盖层6的情况下,在基材层1的与阻挡层3相反一侧的表面,叠层表面覆盖层6。表面覆盖层6例如能够通过将形成表面覆盖层6的上述树脂涂布在基材层1的表面来形成。需要说明的是,在基材层1的表面叠层阻挡层3的工序和在基材层1的表面叠层表面覆盖层6的工序的顺序没有特别限制。例如,也可以在基材层1的表面形成表面覆盖层6后,在基材层1的与表面覆盖层6相反一侧的表面形成阻挡层3。

[0154] 如上所述,形成依次具有根据需要设置的表面覆盖层6/基材层1/根据需要设置的粘接剂层2/阻挡层3/根据需要设置的粘接层5/热熔接性树脂层4的叠层体,为了使根据需要设置的粘接剂层2和粘接层5的粘接性更为牢固,可以进一步供于加热处理。

[0155] 在蓄电装置用外包装材料中,可以对构成叠层体的各层根据需要实施电晕处理、喷砂处理、氧化处理、臭氧处理等的表面活化处理,由此来提高加工适应性。例如,通过在基材层1的与阻挡层3的相反一侧的表面实施电晕处理,能够提高基材层1表面对于油墨的印刷适应性。

#### [0156] 4. 蓄电装置用外包装材料的用途

[0157] 本发明的蓄电装置用外包装材料在用于密封并收纳正极、负极、电解质等的蓄电装置元件的包装体中使用。即,能够在由本发明的蓄电装置用外包装材料形成的包装体中,收纳至少包括正极、负极和电解质的蓄电装置元件,制成蓄电装置。

[0158] 具体而言,利用本发明的蓄电装置用外包装材料,将至少包括正极、负极和电解质的蓄电装置元件以使上述正极和负极分别所连接的金属端子向外侧突出的状态、以能够在蓄电装置元件的周缘形成凸缘部(热熔接性树脂层之间彼此接触的区域)的方式覆盖,使上述凸缘部的热熔接性树脂层彼此热封而密封,由此能够提供使用了蓄电装置用包装材料的蓄电装置。需要说明的是,在利用本发明的蓄电装置用外包装材料形成的包装体中收纳蓄电装置元件的情况下,以本发明的蓄电装置用外包装材料的热熔接性树脂部分成为内侧(与蓄电装置元件相接的面)的方式,形成包装体。

[0159] 本发明的蓄电装置用外包装材料能够适用于电池(包括电容器(condenser)、电容器(capacitor)等)等蓄电装置。另外,本发明的蓄电装置用外包装材料可以用于一次电池、二次电池的任意种,优选为二次电池。关于本发明的蓄电装置用外包装材料能够适用的二次电池的种类没有特别限制,例如可以列举锂离子电池、锂离子聚合物电池、全固体电池、铅蓄电池、镍-氢蓄电池、镍-镉蓄电池、镍-铁蓄电池、镍-锌蓄电池、氧化银-锌蓄电池、金属空气电池、多价阳离子电池、电容器(condenser)、电容器(capacitor)等。在这些二次电池之中,作为本发明的蓄电装置用外包装材料的优选的适用对象,可以列举锂离子电池和锂离子聚合物电池。

#### [0160] 实施例

[0161] 以下,例示实施例和比较例,对本发明进行详细说明。但本发明不限于实施例。

#### [0162] <蓄电装置用外包装材料的制造>

#### [0163] 实施例1、2和比较例1、2

[0164] 准备聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(厚度12 $\mu\text{m}$ )和拉伸尼龙(ONy)膜(厚度15 $\mu\text{m}$ ),在PET膜上涂布双液型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物与芳香族异氰酸酯系化合物)(3 $\mu\text{m}$ ),与

ONy膜粘接,作为基材层。另外,作为阻挡层,准备了铝合金箔(JIS H4160:1994A8021H-0(厚度40 $\mu\text{m}$ ))。接着,在铝合金箔的一个面上,涂布双液型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物与芳香族异氰酸酯系化合物),在阻挡层上形成粘接剂层(厚度3 $\mu\text{m}$ )。接着,将阻挡层上的粘接剂层与基材层(ONy膜侧)通过干式层压法叠层后,实施熟化处理,由此制造基材层/粘接剂层/阻挡层的叠层体。在铝合金箔的两个面实施了化学法表面处理。铝合金箔的化学法表面处理通过如下方式进行:将包含酚醛树脂、氟化铬化合物和磷酸的处理液以铬的涂布量达到10mg/m<sup>2</sup>(干燥质量)的方式利用辊涂法涂布于铝合金箔的两个面后进行烘烤。

[0165] 之后,在上述得到的各叠层体的阻挡层之上,将作为粘接层(厚度40 $\mu\text{m}$ )的马来酸酐改性聚丙烯和作为热熔接性树脂层(厚度40 $\mu\text{m}$ )的无规聚丙烯(无规聚丙烯和聚乙烯的组合物)熔融共挤出,使热熔接性树脂层侧与冷却辊接触进行冷却(分别为后述的冷却条件A或B),由此在阻挡层的上叠层粘接层/热熔接性树脂层,得到依次叠层有基材层(包括粘接剂的厚度30 $\mu\text{m}$ )/粘接剂层(3 $\mu\text{m}$ )/阻挡层(40 $\mu\text{m}$ )/粘接层(40 $\mu\text{m}$ )/热熔接性树脂层(40 $\mu\text{m}$ )的蓄电装置用外包装材(总厚度153 $\mu\text{m}$ )。实施例2中,与实施例1相比,降低了热熔接性树脂层所含的聚乙烯的含有率。比较例1中,与实施例1相比,提高了热熔接性树脂层所含的聚乙烯的含有率。比较例2中,将热熔接性树脂层的组成设为与实施例1相同,采用了冷却条件B。

[0166] (冷却条件)

[0167] 使热熔接性树脂层侧与冷却辊接触来进行冷却的条件如下。将在实施例和比较例中采用的冷却条件示于表1。

[0168] 冷却条件A:将熔融共挤出的熔融树脂(形成热熔接性树脂层的熔融树脂)的温度与冷却辊的表面温度之差设为70 $^{\circ}\text{C}$ 以上,设定为将熔融树脂骤冷而形成热熔接性树脂层的条件(抑制聚乙烯的结晶成长的条件)。

[0169] 冷却条件B:将熔融共挤出的熔融树脂(形成热熔接性树脂层的熔融树脂)的温度与冷却辊的表面温度之差设为50 $^{\circ}\text{C}$ 以下,设定为将熔融树脂缓缓冷却而形成热熔接性树脂层的条件。

[0170] <海岛结构中的岛部的面积和个数的比例的测定>

[0171] 在热固性的环氧树脂内包埋蓄电装置用外包装材并使其固化。利用市售品的旋转式超薄切片机(LEICA制EMUC6)与玻璃刀制作与TD平行的方向且厚度方向的剖面,此时,使用常温超薄切片进行剖面制作。将蓄电装置用外包装材的热熔接性树脂层连同包埋树脂使用四氧化钨染色3小时。染色后,树脂发生膨胀而在剖面附近无法确认海岛结构,因此将膨胀部分利用超薄切片机进行修剪。之后,从切除了1 $\mu\text{m}$ ~2 $\mu\text{m}$ 左右后的剖面,使用金刚石刀进行采样,对于厚度100nm左右的经过染色的切片以后述方式进行观察。对于经过染色的切片,使用场发射型扫描电子显微镜(日立高科技公司制S-4800)获取剖面图像。需要说明的是,该剖面图像是在将位于比阻挡层靠内侧的层的合计厚度设为100%的情况下,从热熔接性树脂层的与阻挡层侧相反一侧的表面至12.5%的厚度的部分的范围内获取的剖面图像。测定条件设为:加速电压:30kV,发射电流:10 $\mu\text{A}$ ,检测器:透射检测器,倾斜:无(0 $^{\circ}$ ),观察倍率5000倍。之后,对该剖面图像,利用能够进行二值化的图像处理软件(Keyence电子显微镜VHX-5000附带的图像解析软件),将海岛结构的岛部和海部进行二值化。具体而言,能够以图像解析软件的亮度(标准)的条件开始测量,将提取区域(测定范围)设为矩形(纵7 $\mu\text{m}$ ,横13 $\mu\text{m}$ )、拍摄大小设为标准(1600 $\times$ 1200)、倾斜角度设为0度、拍摄模式设为普通拍摄、

提取对象为“暗区域”。另外,通过自动测量,对未能提取的部分和多余的提取处进行校正,测定提取的位置处(岛部)的合计面积和合计个数。此时,分别测定存在于提取区域的全部岛部的面积和个数。使用获取的数据,分别计算全部岛部的合计面积相对于剖面图像的测定范围的面积的比例(岛部的合计面积/剖面图像的测定范围的面积),全部岛部之中面积分别 $0.01\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例( $0.01\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)、 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例( $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)、 $0.03\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例( $0.03\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)、 $0.30\mu\text{m}^2$ 以上的岛部的合计个数的比例( $0.30\mu\text{m}^2$ 以上的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)、 $0.15\mu\text{m}^2$ 以上的岛部的合计个数的比例( $0.15\mu\text{m}^2$ 以上的岛部的合计个数/全部岛部的合计个数)。分别将结果示于表1。

[0172] <成型导致的白化>

[0173] 将各蓄电器件用外包装材料切成长度(MD:Machine Direction)90mm×宽度(TD)150mm的长方形,作为试验样品。蓄电器件用外包装材料的MD与铝合金箔的压延方向(RD)相对应,蓄电器件用外包装材料的TD与铝合金箔的TD相对应。将该试验样品在25°C的环境下,使用具有31.6mm(MD)×54.5mm(TD)的口径的矩形的成型模具(阴模,表面的JIS B 0659—1:2002附录1(参考)比较用表面粗糙度标准片的表2所规定的最大高度粗糙度(Rz的公称值)为 $3.2\mu\text{m}$ 。转角R2.0mm,棱线R1.0mm)和与其对应的成型模具(阳模,棱线部的表面的按照JIS B 0659—1:2002附录1(参考)比较用表面粗糙度标准片的表2所规定的最大高度粗糙度(Rz的标称值)为 $1.6\mu\text{m}$ ,棱线部以外的表面的按照JIS B 0659—1:2002附录1(参考)比较用表面粗糙度标准片的表2所规定的最大高度粗糙度(Rz的标称值)为 $3.2\mu\text{m}$ 。转角R2.0mm,棱线R1.0mm),以成型深度达到6.0mm的方式,以按压压力(面压)0.1MPa进行冷成型(拉深1段成型)。此时,以热熔接性树脂层侧位于阳模侧的方式,将上述试验样品载置于阴模上进行成型。另外,阳模和阴模的间隙为0.3mm。目视观察成型后的试验样品的热熔接性树脂层,确认有无白化。将没有白化的样品评价为A,将仅有些许白化的样品评价为B,将明显白化的样品评价为C。将结果示于表1。其中,发生白化的部分主要是成型部的短边侧的侧壁周围。

[0174] <绝缘性>

[0175] 将蓄电装置用外包装材料切成长度(MD)160mm×宽度(TD)90mm的片材片。将该片材片在25°C的环境下,使用具有31.6mm(MD)×54.5mm(TD)的口径的矩形的成型模具(阴模,表面的JIS B 0659—1:2002附录1(参考)比较用表面粗糙度标准片的表2所规定的最大高度粗糙度(Rz的公称值)为 $3.2\mu\text{m}$ 。转角R2.0mm,棱线R1.0mm)和与其对应的成型模具(阳模,棱线部的表面的按照JIS B 0659—1:2002附录1(参考)比较用表面粗糙度标准片的表2所规定的最大高度粗糙度(Rz的标称值)为 $1.6\mu\text{m}$ ,棱线部以外的表面的按照JIS B 0659—1:2002附录1(参考)比较用表面粗糙度标准片的表2所规定的最大高度粗糙度(Rz的标称值)为 $3.2\mu\text{m}$ 。转角R2.0mm,棱线R1.0mm),以成型深度达到3.0mm的方式,以按压压力(面压)0.1MPa进行冷成型(拉深1段成型)。接着,将成型后的样品片以热熔接性树脂层彼此相对的方式在MD方向上对折,以从成型部至MD侧的端部的宽度成为3mm的方式裁切,得到成型体。关于成型部的位置,使成型部与片材片的TD的两端边的间隔分别为25mm和32mm。

[0176] 接着,准备厚度3.0mm、长度(MD)30.0mm、宽度(TD)52.5mm的聚对苯二甲酸乙二醇酯板(PET板)和厚度 $70\mu\text{m}$ 、长度(MD)55mm、宽度(TD)5mm的铝端子。在铝端子的中央部分卷附

有厚度100 $\mu\text{m}$ 、宽度10mm的极耳膜(由马来酸酐改性聚丙烯形成)。使用纸胶带,在PET板的MD的端部贴附铝端子,在上述成型体的成型部插入PET板。此时,铝端子从成型部向成型体的外侧突出,极耳膜位于成型体的热熔接性树脂层之间。在该状态下,将突出有铝端子的成型体的端边以宽度3mm、面压4.0MPa,密封温度170 $^{\circ}\text{C}$ 、密封时间3.0秒的条件进行热熔接。接着,将与被热熔接的端边正交的1个端边以宽度3mm、面压1.0MPa、密封温度170 $^{\circ}\text{C}$ 、密封时间3.0秒的条件热熔接,将成型体制成袋状。接着,将袋状的成型体在干燥室内保存1天,从开口的剩下的1个端边(开口部)倒入电解液(在以碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯:碳酸二甲酯=1:1:1的容积比混合的溶液中混合六氟化磷酸锂使其为1mol/L而得到的电解液),将开口部以宽度3mm、面压1.0MPa、密封温度170 $^{\circ}\text{C}$ 、密封时间3.0秒的条件热熔接,将电解液密封在成型体内。最后以经过热熔接的端边在上的方式,将成型体在60 $^{\circ}\text{C}$ 环境下保存6小时。接着,在最后热熔接的端边与成型部之间,沿着成型部,将热熔接性树脂层彼此以宽度3mm、面压1.0MPa、密封温度170 $^{\circ}\text{C}$ 、密封时间3.0秒的条件热熔接,制成在成型部密封有电解液的试验样品。

[0177] 接着,对于所得到的试验样品,使用测试仪(日置电机制绝缘电阻试验器3154)评价了试验样品的阻挡层与铝端子之间的绝缘性。首先,分别准备10个试验样品。之后,将测试仪的一个端子与试验样品的铝端子连接、另一个端子与蓄电装置用外包装材料的阻挡层连接的方式,分别用鳄鱼夹进行连接。接着,在测试仪间施加25V的电压,将10秒后的电阻值为200M $\Omega$ 以上的样品记为合格(OK),将在10秒后的电阻值低于200M $\Omega$ 的样品记为不合格(NG),将试验样品10个中的不合格(NG)的试验样品的个数示于表1。

[0178] [表1]

[0179]

	热熔接性树脂层						冷却条件	成型导致的白化	绝缘性 (10个之中的NG个数)
	海岛结构中岛部的面积的合计比例(%)	面积为0.01 $\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数相对于岛部的合计个数的比例(%)	面积为0.02 $\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数相对于岛部的合计个数的比例(%)	面积为0.03 $\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数相对于岛部的合计个数的比例(%)	面积为0.15 $\mu\text{m}^2$ 以上的岛部的合计个数相对于岛部的合计个数的比例(%)	面积为0.30 $\mu\text{m}^2$ 以上的岛部的合计个数相对于岛部的合计个数的比例(%)			
实施例1	11.1	56.2	84.3	93.0	0.1	0.1	A	B	0/10
实施例2	0.6	63.6	96.1	97.4	0.0	0.0	A	A	0/10
比较例1	14.0	21.8	40.6	56.3	5.1	1.4	A	C	6/10
比较例2	10.0	4.0	30.2	40.9	14.8	2.7	B	C	4/10

[0180] 在表1中,“PE”表示聚乙烯。

[0181] 如从表1的记载可知的那样,实施例1、2的蓄电装置用外包装材料中,在包含聚丙烯和聚乙烯的热熔接性树脂层的剖面图像中,相对于海岛结构的岛部的合计个数,岛部之中面积为0.02 $\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为80.0%以上,有效地抑制了成型导致的白化和绝缘性的降低。

[0182] 如上所述,本发明提供以下所示的方式的发明。

[0183] 项1.一种蓄电装置用外包装材料,其由从外侧向内侧至少依次具有基材层、阻挡层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

[0184] 上述热熔接性树脂层包含聚丙烯和聚乙烯,

[0185] 对于上述热熔接性树脂层的与TD平行的方向且厚度方向的剖面使用扫描型电子显微镜获取的剖面图像中能够观察到海岛结构,

[0186] 上述剖面图像是在将位于比上述阻挡层靠内侧的层的合计厚度设为100%的情况

下,从上述热熔接性树脂层的与上述阻挡层侧相反一侧的表面至12.5%的厚度的部分的范围内获取的剖面图像,

[0187] 上述剖面图像中,相对于上述海岛结构的岛部的合计个数,上述岛部之中的面积为 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为80.0%以上。

[0188] 项2.如项1所述的蓄电装置用外包装材料,其中,

[0189] 上述热熔接性树脂层的上述剖面图像中,相对于上述剖面图像的测定范围的面积,上述海岛结构的岛部的合计面积的比例为12.0%以下。

[0190] 项3.如项1或2所述的蓄电装置用外包装材料,其中,

[0191] 在上述热熔接性树脂层的上述剖面图像中,相对于上述海岛结构的岛部的合计个数,上述岛部之中的面积为 $0.03\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为90.0%以上。

[0192] 项4.如项1~3中任一项所述的蓄电装置用外包装材料,其中,

[0193] 在上述热熔接性树脂层的上述剖面图像中,相对于上述海岛结构的岛部的合计个数,上述岛部之中的面积为 $0.01\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为50.0%以上。

[0194] 项5.如项1~4中任一项所述的蓄电装置用外包装材料,其中,

[0195] 在上述热熔接性树脂层的上述剖面图像中,相对于上述海岛结构的岛部的合计个数,上述岛部之中面积为 $0.30\mu\text{m}^2$ 以上的岛部的合计个数的比例为1.0%以下。

[0196] 项6.如项1~5中任一项所述的蓄电装置用外包装材料,其中,

[0197] 在上述阻挡层与上述热熔接性树脂层之间具有粘接层。

[0198] 项7.如项6所述的蓄电装置用外包装材料,其中,

[0199] 上述粘接层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上。

[0200] 项8.一种蓄电装置用外包装材料的制造方法,其中,

[0201] 包括从外侧向内侧依次至少叠层基材层、阻挡层和热熔接性树脂层,得到叠层体的工序,

[0202] 上述热熔接性树脂层包含聚丙烯和聚乙烯,

[0203] 对于上述热熔接性树脂层的与TD平行的方向且厚度方向的剖面使用扫描型电子显微镜获取的剖面图像中能够观察到海岛结构,

[0204] 上述剖面图像是在将位于比上述阻挡层靠内侧的层的合计厚度设为100%的情况下,从上述热熔接性树脂层的与上述阻挡层侧相反一侧的表面至12.5%的厚度的部分的范围内获取的剖面图像,

[0205] 上述剖面图像中,相对于上述海岛结构的岛部的合计个数,上述岛部之中的面积为 $0.02\mu\text{m}^2$ 以下的岛部的合计个数的比例为80.0%以上。

[0206] 项9.一种蓄电装置,其中,

[0207] 至少具有正极、负极和电解质的蓄电装置元件收纳于由项1~7中任一项所述的蓄电装置用外包装材料形成的包装体中。

[0208] 符号说明

[0209] 1基材层

[0210] 2粘接剂层

[0211] 3阻挡层

[0212] 4热熔接性树脂层

- [0213] 5粘接层
- [0214] 6表面覆盖层
- [0215] 10蓄电装置用外包装材料。

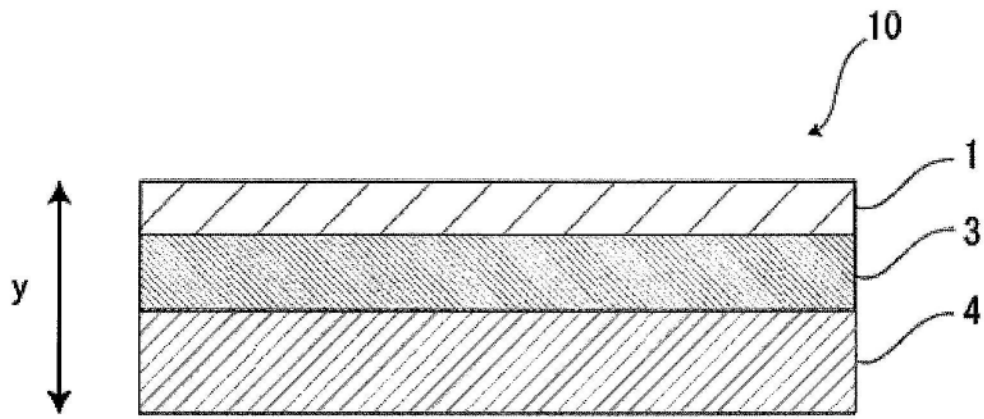


图1

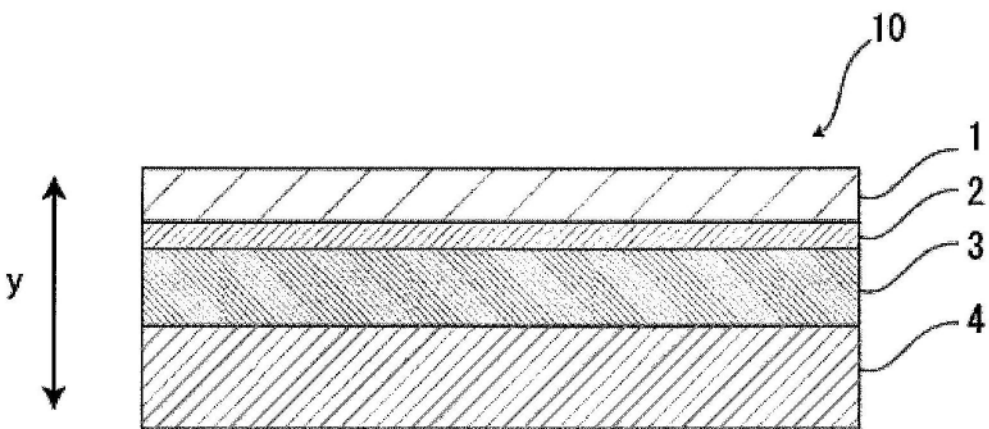


图2

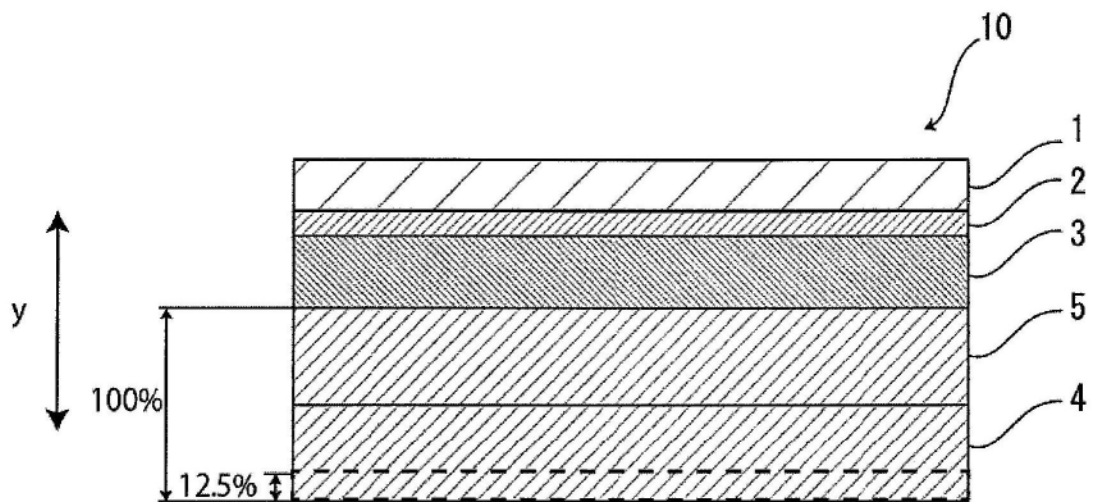


图3

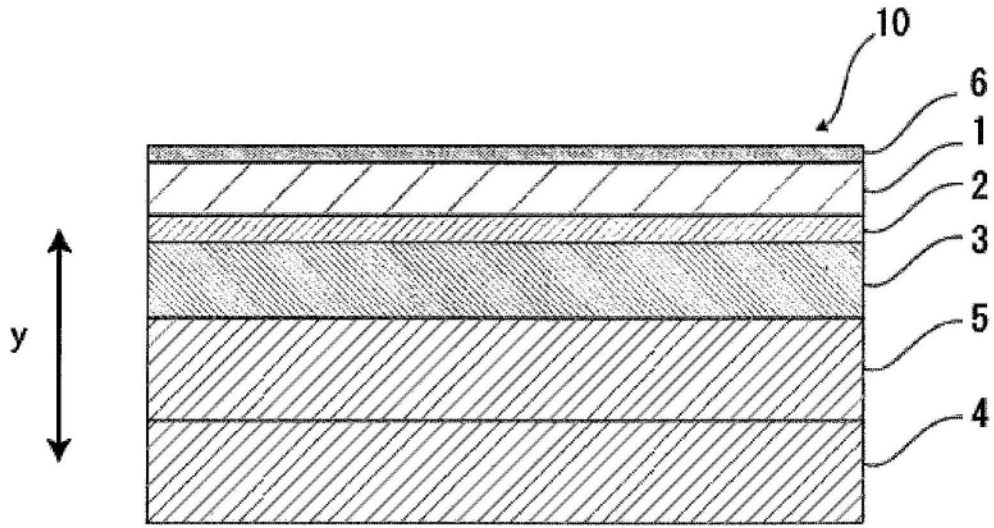


图4