

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5453680号
(P5453680)

(45) 発行日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)

(24) 登録日 平成26年1月17日 (2014. 1. 17)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 2/02 (2006. 01)

H O 1 M 2/02 K

B 3 2 B 15/085 (2006. 01)

B 3 2 B 15/08 1 O 3 A

B 3 2 B 15/09 (2006. 01)

B 3 2 B 15/08 1 O 4 A

B 3 2 B 15/088 (2006. 01)

B 3 2 B 15/08 R

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2010-249280 (P2010-249280)
 (22) 出願日 平成22年11月8日 (2010. 11. 8)
 (65) 公開番号 特開2012-104248 (P2012-104248A)
 (43) 公開日 平成24年5月31日 (2012. 5. 31)
 審査請求日 平成25年1月25日 (2013. 1. 25)

(73) 特許権者 000222462
 東レフィルム加工株式会社
 東京都中央区日本橋本石町3丁目3番16号
 (74) 代理人 100104950
 弁理士 岩見 知典
 (72) 発明者 小野 雅章
 静岡県三島市長伏33番地の1 東レフ
 イルム加工株式会社三島工場内
 (72) 発明者 立石 康
 静岡県三島市長伏33番地の1 東レフ
 イルム加工株式会社三島工場内
 (72) 発明者 石井 聡
 静岡県三島市長伏33番地の1 東レフ
 イルム加工株式会社三島工場内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池容器用積層材、二次電池容器及び二次電池容器の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ乳酸から選択される少なくとも一種のフィルム (A)、ナイロン6フィルム (B)、アルミニウム箔 (C)、ポリプロピレンフィルム (D) がこの順に積層された A / B / C / D 積層材であって、B および D が無延伸フィルムであり、C と D の間に変性ポリオレフィン層が設けられており、かつ、D は、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドから選択される少なくとも1種を 0 . 1 ~ 2 0 重量 p p m 含有することを特徴とする二次電池容器用積層材。

【請求項 2】

前記変性ポリオレフィン層がグラフト変性ポリプロピレンからなることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池容器用積層材。

【請求項 3】

フィルム (A) の破断強度が 1 5 0 ~ 2 5 0 M P a、破断伸度が 1 0 0 ~ 1 5 0 % であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の二次電池容器用積層材。

【請求項 4】

ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ乳酸から選択される少なくとも一種の二軸延伸フィルム (A)、無延伸のナイロン6フィルム (B)、アルミニウム箔 (C) をこの順に積層し、A / B / C 積層材とし、次いで、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドから選択される少なく

とも１種を０．１～２０重量ｐｐｍ含有する無延伸のポリプロピレンフィルム（Ｄ）を設けてＡ／Ｂ／Ｃ／Ｄ積層材とし、ＣとＤの間に変性ポリオレフィン層を設けることを特徴とする二次電池容器用積層材の製造方法。

【請求項５】

前記変性ポリオレフィン層がグラフト変性ポリプロピレンからなることを特徴とする請求項４記載の二次電池容器用積層材の製造方法。

【請求項６】

二軸延伸フィルム（Ａ）の破断強度が１５０～２５０ＭＰａ、破断伸度が１００～１５０％であることを特徴とする請求項４または５に記載の二次電池容器用積層材の製造方法。

【請求項７】

請求項１～３のいずれかに記載の二次電池容器用積層材によって形成した二次電池容器。

【請求項８】

請求項１～３のいずれかに記載の二次電池容器用積層材のＤ側表面にカバーフィルム（Ｅ）を設けて、二次電池容器を形成することを特徴とする二次電池容器の製造方法。

【請求項９】

カバーフィルム（Ｅ）が二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムにアクリル系又はシリコン系粘着剤が設けられた製造工程用粘着テープであることを特徴とする請求項８に記載の二次電池容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は二次電池に使用する積層材、詳しくは、二次電池の容器または外装材として使用する耐振動性に優れた、電解液を汚染しない積層材とそれを用いた二次電池用容器及びその二次電池容器の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

環境保護運動の高まりを背景として電気自動車、ハイブリット自動車、電気自動二輪車等の導入が促進されている。これらには、リチウムイオン二次電池の利用が有望視されている。

【０００３】

リチウムイオン二次電池用外装材には、アルミニウム箔をバリヤー構成とするラミネート材が使用されつつある。要求性能としては、i)水蒸気透過性が極めて低いこと、ii)内部電解液のもれがないこと、iii)耐電解液特性にすぐれ経時後内層部のフィルムのデラミネーション（剥離）等がないこと、iv)プレス成形でき、成形後アルミニウム箔のピンホール又はクラックができないこと、v)成形後内層フィルムにクラックが生じず、電池作成時リード線とラミネート材中のアルミニウムとの導通がないこと、vi)１１０等の高温にも一時的に耐える耐熱性を有すること、等が挙げられる。

【０００４】

これらを満足する積層材としては、外装樹脂フィルム／第１の接着剤層／化成処理アルミニウム箔／第２の接着剤層／シーラントフィルムが積層した積層材であって、シーラントフィルムが、 α -オレフィンの含有量が２～１０重量％であるプロピレンと β -オレフィンのランダム共重合体とからなり、これに滑剤として、エルカ酸アミド又はオレイン酸アミドを５００～２５００ｐｐｍと、エチレンビスオレイン酸アミドを５００～２５００ｐｐｍ含有させたことを特徴とする二次電池容器用積層材（特許文献１）、外装樹脂フィルム／接着剤層／化成処理アルミニウム箔／プライマー層／シーラントフィルムが積層した積層材であって、シーラントフィルムが、 α -オレフィンの含有量が２～１０重量％であるプロピレンと β -オレフィンとのランダム共重合体と、２～４０重量％のエラストマーまたはポリブテンのいずれか１以上とのブレンド品で、０．５重量％以下の滑剤を含むことを特徴とする二次電池容器用積層材（特許文献２）、等が提案され、実用化されている。

【 0 0 0 5 】

また、これらを満足する積層材の製造方法として、リチウム電池ケースや食品・医薬品等の容器に用いられる成形用包装材料、特に電池ケースに好適に用いられる成形用包装材料の製造方法として、少なくとも、耐熱性樹脂フィルムからなる外層、アルミニウム箔、及び所定量の滑剤が添加された熱可塑性樹脂フィルムからなる内層を備えた成形用包装材料を製造する方法であって、外層樹脂フィルムとアルミニウム箔とを貼り合わせた後に、50～85 の温度範囲で第1段エージング処理を行ない、ついで内層樹脂フィルムとアルミニウム箔とを貼り合わせた後に30～50 の温度範囲で第2段エージング処理を行なう方法（特許文献3）等が提案され、実用化されている。

【 0 0 0 6 】

しかし、上記二次電池用積層材のシーラントフィルムには、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等の滑剤が含まれており、電気自動車、ハイブリット自動車、電気自動二輪車にこれらの二次電池容器用積層材を用いた場合、道路走行中の振動により、電池容器が振動し、シーラントフィルムと電池電解液の接触面の振動で、電池電解液にシーラントフィルムに含まれる滑剤が移動し、電解液が滑剤で汚染され、電解液中のリチウムイオンの移動度が低下し、リチウムイオン電池のエネルギー密度が低下する恐れがある。

また、道路走行中の振動により、外装積層材に亀裂が入ったり、破れたりして、電解液のもれが起きたり、電解液が飛散する恐れがある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開2003-288865号公報

【 特許文献 2 】 特開2003-288866号公報

【 特許文献 3 】 特開2005-32456号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明の課題は、道路走行中の振動によっても、外装積層材に亀裂が入ったり、破れたりせず、内部電解液のもれ、飛散の恐れのない、また、電解液の滑剤汚染がないシーラントフィルムを用いた二次電池容器用積層材、容器及びその二次電池容器の製造方法を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ乳酸から選択される少なくとも一種のフィルム（A）、ナイロン6フィルム（B）、アルミニウム箔（C）、ポリプロピレンフィルム（D）がこの順に積層されたA/B/C/D積層材であって、BおよびDが無延伸フィルムであり、CとDの間に変性ポリオレフィン層が設けられており、かつ、Dは、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドから選択される少なくとも1種を0.1～20重量ppm含有することを特徴とする二次電池容器用積層材とすることによって、従来よりも耐振動性に優れ、電解液が滑剤汚染されない二次電池用積層材が作成できること、及び、Dの外側にカバーフィルムを設けて加工することにより耐振動性に優れた二次電池容器が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

また、CとDの間の変性ポリオレフィン層の変性ポリオレフィンがグラフト変性ポリプロピレンであり、官能基がグラフト反応により導入されたグラフト変性ポリプロピレンが好ましい。

【 0 0 1 1 】

また、Aの破断強度が150～250MPa、破断伸度が100～150%であることが好ましい。

【0012】

さらに、本発明は、上記記載の二次電池用積層材によって形成した二次電池容器であり、該積層材を製造する製造方法であり、該二次電池容器を製造する製造方法である。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、本発明の二次電池容器は、耐振動性に優れ、電気自動車、ハイブリット自動車、電気自動二輪車等に搭載されても、道路走行中の振動により、外装積層材に亀裂が入ったり、破れたりして、内部電解液のもれが起きたり、電解液が飛散するおそれはない。また、従来のシーラントフィルム内の滑剤による電解液の汚染のおそれがない。

10

【0014】

本方法では、外層樹脂フィルムとアルミニウム箔との接着強度を高く維持しながら、内層樹脂フィルム中に添加されている滑剤のブリードアウト量を制御して、デラミネーションを防止し、かつ成形性に優れた積層材料を製造し得る。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明を詳しく説明する。

【0016】

本発明において、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ乳酸から選択される少なくとも一種のフィルム(A)(以下、単にAと略することがある。以下のB、C、Dについても同様。)とは、テレフタル酸とエチレングリコールを主成分としエステル結合によって重合されたポリエチレンテレフタレート、2,6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールを主成分としエステル結合によって重合されたポリエチレンナフタレート、または、乳酸がエステル結合によって重合されたポリ乳酸が、二軸延伸により分子配向された高強度フィルムであり、公知のものが使用できる。

20

【0017】

本発明において、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、または、ポリ乳酸からなる二軸延伸フィルム(A)を用いないと、アルミニウム箔(C)を保護するナイロン6フィルム(B)が外部からの振動時の力によりすぐに磨り減って破れてしまい好ましくない。

30

【0018】

Aの破断強度は150～250MPa、破断伸度は100～150%であること、より望ましくは破断強度は160～240MPa、破断伸度は110～130%が好ましい。

【0019】

破断強度が150MPa以上であれば、電池外側からの振動時の力により外装が変形し難く、亀裂が入り難く、破れ難く、破断強度が250MPa以下であると、電池用容器を成形するときの加工特性(絞り性)が良好なので、破断強度は150～250MPaであることがより好ましい。

【0020】

破断伸度が100%以上であると、電池用容器を成形するときの加工特性(絞り性)が良好で、破断伸度が150%以下であると、電池内部の振動の力により外装に亀裂が入りにくく易く破れにくいので、破断伸度は100～150%がより好ましい。

40

【0021】

なお、Aの厚さは5μmより厚いと、電池容器成形時、電解液が付着した場合、外層が破れにくく、30μmより薄いと加工特性(絞り性)が良好なので、Aの厚さは5～30μmがより好ましい。

【0022】

本発明においてナイロン6フィルム(B)(以下、単にBと略することがある。)は、Tダイ法等により得られる公知のナイロン6無延伸フィルムが用いられる。

50

【0023】

Bが延伸フィルムであると、フィルムが脆く、電池外側からの振動時の力により外装が破れやすくなり、好ましくない。また加工特性（絞り性）が低下し、好ましくない。

【0024】

ナイロン6フィルム（B）の厚さは、 $10\mu\text{m}$ より厚いと、Aが破れにくくなり、 $30\mu\text{m}$ より薄いと加工特性（絞り性）が良好なので、Bの厚さは $10\sim 30\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0025】

本発明のアルミニウム箔（C）（以下、単にCと略することがある。）は公知のアルミニウム箔が使用でき、その成分も公知の純アルミニウムおよびアルミニウム合金が使用できる。具体的には、厚み $15\mu\text{m}$ 以上であると、容器内部の電池の振動により、また、容器外部の振動時の力により、アルミニウム箔に変形や亀裂が生じにくくなり、好ましい。厚みの上限は特にはないが、 $80\mu\text{m}$ 以下がコストの点で好ましい。アルミニウムの純度は特に制限されず、工業用の純アルミニウム、（JIS）3003、3004、5052、8021、8079等の合金等公知のものが採用できるが、マンガン、鉄、ケイ素から選ばれる少なくとも1成分が1.0重量%以上含まれているのが好ましい。上限は特に制限されるものではないが、箔を製造する関係上、2.0重量%程度である。マンガン、鉄またはケイ素を1.0重量%以上含むことにより、積層材のコシ（剛性）が向上しピンホールやクラックの防止に効果がある。また調質についても、焼きなまし材、圧延上がり材、それらの中間材のいずれでも適用可能で、要求特性に応じて適宜選択できるが、焼きなまし材が成形性、接着性等の点で好ましい。また、必要に応じて水、洗剤、酸、アルカリまたは有機溶剤等で洗浄等を施しておくことが好ましい。

【0026】

本発明において、ポリプロピレンフィルム（D）（以下、単にDと略することがある。）は、無延伸フィルムであり、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドから選択される少なくとも1種を0.1～20重量ppm含有する。

【0027】

無延伸フィルムであると、延伸フィルムに比べてヒートシール温度が低くなり、二次電池用容器を熱シールにより成形し易くなり好ましい。無延伸の場合、シール時にポリプロピレン分子の絡み合いが進みやすいからである。

【0028】

また、Dはエルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドから選択される少なくとも1種を0.1～20重量ppm、より好ましくは、0.1～10重量ppm含有する。0.1重量ppm未満であると、積層材製造工程でDのすべりが悪く加工特性が不良で好ましくない。20重量ppmを超えると、これらの滑剤が電解液へ移動し、電解液汚染が起こり好ましくない。

【0029】

Dのフィルム厚さについては、厚さが $25\mu\text{m}$ 以上であると、電池の容器を成形するためのシール強度が向上し、シールがはがれにくくなり、液漏れが起こりにくくなり、厚さが $100\mu\text{m}$ 以下であると、当該厚みの無延伸ポリプロピレンフィルムは市場で入手しやすいので、厚さは、 $25\sim 100\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0030】

本発明において、アルミニウム箔（C）とポリプロピレンフィルム（D）の間に変性ポリオレフィン層が設けられている。

【0031】

ここで変性ポリオレフィン（以下、変性POと略することがある。）とは官能基成分を有するポリオレフィンであるが、変性ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンにアミノ基、カルボキシル基、水酸基、無水マレイン酸基、シラン基、アクリル酸基、アクリル酸エステル基等のアルミニウムと結合性を有する官能基が

10

20

30

40

50

導入されたもの、主モノマーとしてのエチレン、プロピレン等のオレフィンとアクリル酸、酢酸ビニル、グリシジルメタクリレート、アクリル酸メチル等のコモノマーを重合して得られるオレフィン共重合体等公知のものが用いられる。特に、官能基がグラフト結合されたグラフト変性ポリプロピレンが好ましい。すなわち、主骨格を構成するポリプロピレンの全部または一部に不飽和カルボン酸またはその無水物がグラフト共重合してなるグラフト共重合体である。変性ポリプロピレンの主骨格を構成するポリプロピレンは、プロピレンのホモ重合体、またはプロピレンと他の単量体とからなるブロック共重合体またはランダム共重合体である。他の単量体としては、例えば、エチレン、1 - ブテン、イソブテン、1 - ペンテン、2 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、1 - ヘキセン、3 - メチル - 1 - ペンテン、2 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘプテン等が挙げられ、これらはポリプロピレン中に1種または2種以上の組合せが含まれていてもよい。ポリプロピレン中の他の単量体の含有量は、通常、10重量%以下である。これらの中でも、コストの面から、プロピレンホモ重合体、エチレン - プロピレンブロック共重合体、エチレン - プロピレンランダム共重合体が好ましい。変性ポリプロピレンにすべくポリプロピレンにグラフト共重合される不飽和カルボン酸またはその無水物（以下、「グラフト単量体」という）としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、グルタコン酸、ナジック酸、メチルナジック酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸等の不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アリルコハク酸、無水グルタコン酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸等の不飽和ジカルボン酸無水物などが挙げられる。変性ポリプロピレンは、これらのグラフト単量体を1種単独または2種以上の組合せを含んでいてもよい。これらの中でも、コスト面および物性面から、マレイン酸、無水マレイン酸、ナジック酸、無水ナジック酸が好ましい。この変性ポリプロピレンにおけるグラフト単量体の含有量は、アルミニウム箔との接着性、およびポリプロピレンフィルムとの接着性に優れる接着剤組成物が得られる点で、0.1 ~ 10重量%であり、好ましくは0.5 ~ 5重量%である。

【0032】

変性ポリオレフィン層は、アルミニウム箔（C）とポリプロピレンフィルム（D）の両方と結合しやすく、変性ポリオレフィン層により自動車等の走行時の振動によるDとCの剥離しやすさが低減される。

【0033】

変性ポリオレフィン層は、厚さが10 μm 以上では、CとDの剥離がしにくくなり、厚さが50 μm 以下であると、振動により変性ポリオレフィン層が破れにくくなるので、変性ポリオレフィン層の厚さは10 μm から50 μm であることがより好ましい。

【0034】

変性ポリオレフィン層は、変性ポリオレフィン樹脂を用いて押出コート・ラミネーション法によりCとDの間に設けることができる。又、変性ポリオレフィンからなるフィルムを用いてもよく、Cと変性ポリオレフィンフィルムとDを重ね合わせて熱ラミネート法によって設けることができる。

【0035】

本発明の二次電池容器用積層材はA / B / C / Dの順に積層されていなければならない。Dは積層材を電池用容器として成形する際に、DとDを重ね合わせシールさせる機能を持つので、最内層である必要がある。アルミニウム箔Cは袋外部からの振動力、衝撃力をなるべく受けないようにするため、また外部の酸素によって酸化されないように、なるべく最外層より内側になるように、Dの上に積層する必要がある。Cを外部からの力から保護するために、BをCの上に設け、Bが外部とこすれて磨耗しないようにするため、Aを最外層に設ける必要がある。

【0036】

Aを最外層に用いず、B / A / C / D、B / C / A / Dとすると、Bが外部との摩擦で

10

20

30

40

50

すぐに磨り減ってしまい、電池用容器がすぐに破れてしまう。A / C / B / D 等、C を最外層から 2 番目に積層すると、外部の振動がアルミニウム箔に吸収されずに伝わり C にすぐに亀裂が入り、電池用容器がすぐに破れてしまう。C を最外層に積層すると外部からの力で C がすぐに変形し、磨り減り、破壊され易くなり好ましくない。

【 0 0 3 7 】

本発明の積層材の製造方法は特に限定されるものではないが、次の方法によって形成できる。

【 0 0 3 8 】

ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートまたはポリ乳酸からなるフィルム (A) とナイロン 6 フィルム (B) とアルミニウム箔 (C) とはドライラミネート法によって接着することができる。接着剤としては、ポリオール系主剤とイソシアネート系硬化剤との通常の二液タイプのものを使用することができる。具体的には、三井化学ポリウレタン (株) 製のタケラック (ポリオール系主剤) / タケネート (イソシアネート系硬化剤) 二液タイプを挙げることができる。また、押出・コートラミネート法によっても接着することができる。押出し・コート樹脂としては各種ポリエチレン、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド、ポリエステル、エパール、ポリメチルペンテン、酸変性樹脂等が用いられる。酸変性樹脂の具体例として、三菱化学株式会社製の“ モディック ” 等を用いることができる。ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

【 0 0 3 9 】

アルミニウム箔 (C) とポリプロピレンフィルム (D) は、前述の変性ポリオレフィンを溶融押出した層を C と D 間のサンドイッチ層として用い、ラミネートして C と D を積層させることができる。あるいは、前述の変性ポリオレフィンからなるフィルムを C と D の間に重ね合わせ、加熱、加圧して熱ラミネート法によって C と D を積層することができる。なお、D は前記のようにエルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドから選択される少なくとも 1 種を 0 . 1 ~ 2 0 重量 ppm としているので、後記の二次電池の作成時の絞り成形において、D はすべりにくく、成形不良となりがちであり、D の変性ポリオレフィン層と反対側面に厚さ 1 5 ~ 4 5 μ m のカバーフィルム (E) を設けるのが好ましい。カバーフィルムとしては、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムにアクリル系又はシリコーン系粘着剤が設けられた製造工程用粘着テープであることが望ましい。二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムであるので成形時のすべり性が良く、アクリル系、シリコーン系粘着剤が設けられているので、D と E の積層が容易となり、積層材加工性能、二次電池への絞り加工成形性が良好となり、また、電池容器加工後、E を D より容易に外すことができ好ましい。

【 0 0 4 0 】

A と B を接着し A / B 積層材とし、この B 側に C を接着し A / B / C 積層材とし、この C 側と D を積層させる際に、D の外側にカバーフィルム (E) を設けることにより、D の外側にカバーフィルムが設けられた A / B / C / D / E 積層材を得ることができる。あるいは、A と B を接着し A / B 積層材とし、別に C と D を積層し C / D 積層材とし、A / B 積層材と C / D 積層材とを B と C を重ね合わせ接着させ、A / B / C / D 積層材を製造する際に、D の外側にカバーフィルム (E) を設けることにより、A / B / C / D / E 積層材を得ることができる。

【 0 0 4 1 】

二次電池容器は、本発明の積層材から積層材片を 2 枚切り出し、前記カバーフィルム (E) を除去し、ポリプロピレンフィルム (D) が内側になるように重ね、その三辺をヒートシールにより融着して袋を作成することにより作成できる。また積層材を 1 枚切り出し、一端をポリプロピレンフィルム (D) が内側になるように折り曲げ、側面の二辺をヒートシールにより融着して袋を作成することによっても作成できる。

【 0 0 4 2 】

また、二次電池容器は、本発明の積層材から積層材片を 2 枚切り出し、1 枚の積層材をポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートまたはポリ乳酸からなるフィル

10

20

30

40

50

ム(A)が外側になるように金型により絞り成形し、成形後、前記カバーフィルム(E)を除去し、発電要素を封入するための絞り成型部を設けた成形材と、他のカバーフィルム(E)を除去した1枚の積層材とをポリプロピレン(D)側に重ね合わせ、ヒートシールにより融着して容器を作成することができる。

【実施例】

【0043】

以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、各特性値は以下の方法で測定した。

(1) 破断強度、破断伸度

引張り試験機(テンシロン)を用いてクロスヘッドスピード300mm/分、幅10mm、試料長50mmとしてフィルムの長手方向、幅方向について、25、65%RHの環境下にてJIS-K7127(1999年)に準拠して、破断強度、破断伸度を測定した。評価は長手方向、幅方向それぞれの破断強度、破断伸度を各5回ずつ測定し、長手方向と幅方向の平均値を用いた。

【0044】

(2) フィルム厚み

電子マイクロメータ(アンリツ株式会社製 商品名「K-312A型」)を用いて針圧30gにてフィルム厚み、アルミニウム箔の厚みを測定した。

【0045】

(3) CとDの間の変性ポリオレフィン層の厚み

A/B/C/D積層材の小片(2mm×2mm)をエポキシ樹脂(リファインテック(株)製の商品名「エポマウント」)中に包埋し、マイクロームを用いて包埋樹脂ごと50nm厚さにスライスし、透過型光学顕微鏡(株式会社 ニコン インストルメントカンパニー製「エクリプスE100」)により倍率500倍で観察して求めた。

【0046】

(4) 成形性

本発明の積層材をポリエチレンテレフタレート等フィルム(A)が外側になるように金型により絞り成型を行った。成型の大きさは3cm×5cmのサイズ(金型の凹部の形状)として、成形時の絞り深さを3mmから1mmずつ深くして成型を行い、積層材が破損しない最大絞り深さにより評価を行った。金型は、コーナー2mm、ダイス肩R1.2mm、ポンチ肩0.5mmとし、プレス圧力14kg/cm²とした。

【0047】

(5) 耐振動性

本発明のカバーフィルム付の積層材から20cm×15cmの積層材片を2枚切り出し、1枚の積層材より10cm×5cm、奥行き5mmの発電要素を封入するための絞り成型部をポリエステルフィルム(A)が外側になるように長辺10cm、短辺5cm、コーナー2mm、ダイス肩R1.2mm、ポンチ肩0.5mmの金型を用いてプレス圧力14kg/cm²の圧力をかけ、成形深さ5mmの容器状に成形し、その後、カバーフィルム(E)を外し、その容器部に、下記試験液を20g入れ、電池構成体模擬体としてアルミニウム板(3mm厚さ×6cm×5cm)を入れた後、他方のカバーフィルム(E)を外した非成形積層材を、ポリプロピレンフィルム(D)が内側になるように重ね、四辺をヒートシールにより融着して容器を作成した。試験液はエチレンカーボネート/エチレンメチルカーボネート=1/1(重量比)に六フッ化リン酸リチウム塩(濃度1.5mol/L)を加えたものを使用した。本ヒートシールサンプルを用いて振動試験機(アイデックス株式会社製「BF-50UD」)に固定し、室温で、振幅0.75mm(縦方向)、10Hz 55Hz 10Hzを60秒で掃引、これを1サイクルとして8時間行った後の、ヒートシールサンプルの破れ、液漏れの状態を目視で観察し、以下の基準で評価し、

： 破れ、液漏れ変化が観察されず。

～ ： 容器に液漏れはないが、わずかに亀裂が見られる。

10

20

30

40

50

： 袋に目視できる亀裂、破れはないが、液もれが、わずかに観察される。

×： 袋に亀裂が明らかに見られ、そこから液漏れが発生している。

××： 袋が破れて液の大部分が漏れている。

【 0 0 4 8 】

(6) 電解液汚染性

前記振動試験を行った後に、試験液中にエルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドが検出されるか分析し、電解液汚染性をみた。分析は、ガスクロマトグラフ質量分析手法 (G C / M S) により行った。株式会社島津製作所製「ガスクロマトグラフ質量分析計」 G C M S - Q P 2 0 1 0 Plusを用い、試験後電解液をガスクロマトグラフの注入口に注入し、キャリアガスに窒素を用い、電解液成分の化合物の保持時間の差を用いて電解液内成分の分離を行い、質量分析 (M S) で分離された各成分の分析を行った。

キャリアガス：窒素

キャリアガス流量： 1 . 0 m l / 分

検出器： F I D (水素炎イオン化検出器)

注入口温度： 3 0 0

検出器温度： 3 0 0

分析の前の試験液にエルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドを、それぞれ別々に 1 0 重量 p p m 加え、 G C - M S に注入し、各成分の保持時間、マススペクトルを得て、検出基本データとした。試験液中から、各成分が明らかに検出されたときを × とし、検出がなかったときを とし、わずかに成分が検出されたときを とした。 から は実用的に電解液汚染性が無いと考えられる。

【 0 0 4 9 】

[実施例 1]

厚さ 1 2 μ m、破断強度が 2 4 0 M P a、破断伸度が 1 1 8 % の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) (東レ株式会社製「ルミラー」 (登録商標) P 6 0) と、厚さ 1 5 μ m、破断強度が 1 0 3 M P a、破断伸度が 3 9 8 % の無延伸ナイロン 6 フィルム (B) (東レフィルム加工株式会社製「レイファン」 (登録商標) N O 1 4 0 1) をドライラミネート法によって、三井化学ポリウレタン株式会社製の「タケラック A - 9 1 0 (ポリオール系主剤) 」 / 「タケネート A - 3 (イソシアネート系硬化剤) 」二液タイプ (1 0 0 重量部 / 1 0 重量部) 接着剤を用いて A / B 積層材を作成した。ここで、接着剤塗布量は固形分として A 側に 5 g / m² とし、 A / B 貼り合わせ後、 4 0 、 7 2 時間のエージング処理を行った。

【 0 0 5 0 】

A / B 積層材と、厚さ 4 0 μ m のアルミニウム箔 (C) (住軽アルミ箔株式会社製「ベスパ」 8 0 2 1) を、 B と C を重ね合わせ、ドライラミネート法によって、三井化学ポリウレタン株式会社製の「タケラック A - 9 1 0 (ポリオール系主剤) 」 / 「タケネート A - 3 (イソシアネート系硬化剤) 」二液タイプ (1 0 0 重量部 / 1 0 重量部) 接着剤を用いて A / B / C 積層材を作成した。ここで接着剤塗布量は B 側に固形分として 6 g / m² とし、 B / C 貼り合わせ後、 4 5 、 8 0 時間のエージング処理を行った。

【 0 0 5 1 】

まず、ポリプロピレン樹脂として、住友化学 (株) 製ホモポリプロピレン W F 8 3 6 D G 3 (M F R : 7 g / 1 0 分、アイソタクチックインデックス : 9 7 %) にエルカ酸アミド (日本精化株式会社製「ニュートロン - S」) を 2 重量 p p m、オレイン酸アミド (日本精化株式会社製「ニュートロン - P」) を 2 重量 p p m、エチレンビスオレイン酸アミド (日油株式会社製「アルフロー A D _ 2 8 1」) を 3 重量 p p m、ステアリン酸アミド (日本精化株式会社製「ニュートロン - 2」) を 2 重量 p p m 添加し、押出機に供給し、 2 5 0 で、熔融押出しし、 T ダイ出口樹脂温度 2 5 0 、速度 5 0 m / m i n、冷却ロール温度 3 0 の条件で T ダイキャスティングすることにより得た。

【 0 0 5 2 】

10

20

30

40

50

上記 A / B / C 積層材に、上記エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリン酸アミドを、それぞれ、2、2、3、2 重量 ppm 含有する厚さ 70 μ m の無延伸ポリプロピレンフィルム (D) を、140 の溶融温度で、10 μ m の厚みで押出した変性ポリオレフィン (三井化学株式会社製、官能基グラフト変性ポリプロピレン “アドマー QE840”) を C と D 間のサンドイッチ層に用い、合わせて、D の外側に厚さ 34 μ m の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムにアクリル系粘着剤が塗布されたカバーフィルムフィルム (E) (株式会社 寺岡製作所製 “フィルムマスキングテープ” No. 603) を粘着剤が塗布された面を D 側に重ねてラミネートし、本発明の A / B / C / D 積層材の D の外側にカバーフィルム (E) が設けられた A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

10

【0053】

[実施例 2]

実施例 1 において二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) のかわりに、厚さ 15 μ m、破断強度が 160 MPa、破断伸度が 128 % の二軸延伸ポリ乳酸フィルム (ユニチカ株式会社製 “テラマック” TF) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【0054】

[実施例 3]

実施例 1 において二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) として厚さ 25 μ m、破断強度が 225 MPa、破断伸度が 150 % の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (ユニチカ株式製 “エンブレット”) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

20

【0055】

[実施例 4]

実施例 1 において二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) として厚さ 38 μ m、破断強度が 216 MPa、破断伸度が 110 % の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (東洋紡績株式製 “エステルフィルム E5100”) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【0056】

[実施例 5]

実施例 1 において二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) のかわりに、厚さ 35 μ m、破断強度が 150 MPa、破断伸度が 120 % の二軸延伸ポリ乳酸フィルム (ユニチカ株式会社製 “テラマック TF”) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

30

【0057】

[実施例 6]

実施例 1 において二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) として厚さ 6.5 μ m、破断強度が 275 MPa、破断伸度が 118 % の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ株式会社製 “ルミラー” (登録商標) P375) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

40

【0058】

[実施例 7]

実施例 1 において二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) として厚さ 4.5 μ m、破断強度が 271 MPa、破断伸度が 106 % の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ株式会社製 “ルミラー” (登録商標) F53) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【0059】

[実施例 8]

実施例 1 において、変性ポリオレフィンのサンドイッチ層の厚みを 30 μ m としたこと以

50

外は同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

[実施例 9]

実施例 1 において、変性ポリオレフィンとして、三井化学株式会社製接着性ポリエチレン（官能基グラフト変性ポリエチレン）“ アドマー NE 8 2 7 ” に変え、サンドイッチ層厚みを 3 0 μ m としたこと以外は同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

[実施例 1 0]

実施例 1 において、変性ポリオレフィンとして三井・デュポン・ポリケミカル株式会社製エチレン・酢酸ビニル共重合体“ エバフレックス EV 5 5 0 ” に変え、サンドイッチ層厚みを 4 0 μ m としたこと以外は同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

[実施例 1 1]

実施例 1 において、変性ポリオレフィンとして、住友化学株式会社製特殊エチレン系コポリマー（エチレン/メタクリレートジメタクリレート/アクリル酸メチル = 7 0 / 3 / 2 7wt%）“ ボンドファスト 7 L ” に変え、熔融温度を 1 0 5 としたこと以外は同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

[実施例 1 2]

実施例 1 において、変性ポリオレフィンを、東洋紡績株式会社製、ポリオレフィン用ホットメルト接着剤、“ トーヨータック M 1 0 0 ” に変え、熔融温度を 1 6 0 としたこと以外は同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

[実施例 1 3]

実施例 1 において、変性ポリオレフィンを、三菱化学株式会社製ポリプロピレン系接着性樹脂（官能基グラフト変性ポリプロピレン“ モディック P 5 5 3 A ” に変え、熔融温度を 1 6 8 、サンドイッチ層厚みを 5 0 μ m としたこと以外は同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

[実施例 1 4]

実施例 1 において、変性ポリオレフィンとして、三菱化学株式会社製ポリプロピレン系接着性樹脂（官能基グラフト変性ポリプロピレン“ モディック P 5 5 3 A ” を用いて、熔融温度を 1 6 8 、サンドイッチ層厚みを 6 0 μ m としたこと以外は同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

[実施例 1 5]

実施例 1 において、変性ポリオレフィンとして、三菱化学株式会社製ポリプロピレン系接着性樹脂（官能基グラフト変性ポリプロピレン“ モディック P 5 5 3 A ” を用い、熔融温度を 1 6 8 、サンドイッチ層厚みを 6 μ m としたこと以外は同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

[実施例 1 6]

実施例 1 において、変性ポリオレフィンとして、三菱化学株式会社製低密度線状ポリエチレン系接着性樹脂（官能基グラフト変性ポリエチレン“ モディック M 5 0 2 ” を用いて、熔融温度を 1 2 4 としたこと以外は同様にして、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

[実施例 1 7]

10

20

30

40

50

実施例 1 において二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) のかわりに、厚さ 12 μm 、破断強度が 310 MPa、破断伸度が 85 % の二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム (帝人デュポンフィルム株式会社製 “テオネックス” Q51) を使用したこと以外は実施例 1 と同様に、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【0069】

[実施例 18]

実施例 1 において二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) として、厚さ 12 μm 、破断強度が 235 MPa、破断伸度が 95 % の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (東洋紡績株式会社製 “エステルフィルム” E5100) を使用したこと以外は実施例 1 と同様に、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【0070】

[実施例 19]

実施例 1 において二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) として、厚さ 16 μm 、破断強度が 285 MPa、破断伸度が 125 % の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人デュポンフィルム株式会社製 “テイジンテترونフィルム” G2) を使用したこと以外は実施例 1 と同様に、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【0071】

[実施例 20]

実施例 1 において、A として、厚さ 12 μm の破断強度が 205 MPa、破断伸度が 95 % の二軸延伸ポリエステルフィルム (A) (東洋紡績株式会社製 “エステルフィルム E7700”) を用いた。その他は実施例 1 と同様に、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【0072】

[実施例 21]

実施例 1 において、A / B / C 積層材と D の間に、厚さ 30 μm の変性ポリプロピレンフィルム (東セロ株式会社製 “アドマーフィルム QE-060C”) を重ね合わせ、合わせて、D の外側に厚さ 12 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (E) (東レ株式会社製 “ルミラー” (登録商標) S10) を重ね合わせて、ロール温度 150、ロール圧力 30 kg / cm、送り速度 20 m / 分で熱ラミネート法により熱圧着して、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【0073】

[実施例 22]

実施例 1 において、C として、厚さを 15 μm としたこと以外は実施例 1 と同様に、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【0074】

[実施例 23]

実施例 1 において、C として、厚さを 80 μm としたこと以外は実施例 1 と同様に、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【0075】

[実施例 24]

実施例 1 において二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) として厚さ 50 μm 、破断強度が 60 MPa、破断伸度が 365 % の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人デュポンフィルム株式会社製 “テフレックス FT7”) を使用したこと以外は実施例 1 と同様に、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【0076】

[実施例 25]

実施例 1 において二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) として厚さ 14 μ

10

20

30

40

50

m、破断強度が70MPa、破断伸度が88%の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績株式会社製“ティアファイン TF110”）を使用したこと以外は実施例1と同様にして、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

【0077】

〔実施例26〕

実施例1においてカバーフィルム（E）として厚さが55μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムにシリコン系粘着財が塗布されたカバーフィルム（E）（株式会社寺岡製作所製“ポリエステルフィルムテープ”No.646S）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

【0078】

〔実施例27〕

実施例1においてカバーフィルム（E）として厚さが50μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムにアクリル系粘着財が塗布されたカバーフィルム（E）（株式会社寺岡製作所製“フィルムマスキングテープ”No.465）を用いたこと以外は実施例1と同様にして、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

【0079】

〔実施例28〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にエルカ酸アミドのみを8重量ppm添加した。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

【0080】

〔実施例29〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にオレイン酸アミドのみを9重量ppm添加した。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

【0081】

〔実施例30〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にステアリン酸アミドのみを10重量ppm添加した。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

【0082】

〔実施例31〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にエチレンビスオレイン酸アミドのみを7重量ppm添加した。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

【0083】

〔実施例32〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にエルカ酸アミドを2重量ppm、エチレンビスオレイン酸アミドを7重量ppm添加した。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

【0084】

〔実施例33〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にエルカ酸アミドを2重量ppm、オレイン酸アミドを8重量ppm添加した。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

【0085】

〔実施例34〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にエルカ酸アミドを2重量ppm、ステアリン酸アミドを5重量ppm添加した。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

[実施例 3 5]

実施例 1 において、D のフィルム製造時にステアリン酸アミドを 8 重量 p p m、オレイン酸アミドを 8 重量 p p m 添加した。その他は実施例 1 と同様にし、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 8 7 】

[実施例 3 6]

実施例 1 において、D のフィルム製造時にエチレンビスオレイン酸アミドを 8 重量 p p m、オレイン酸アミドを 8 重量 p p m 添加した。その他は実施例 1 と同様にし、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

10

【 0 0 8 8 】

[実施例 3 7]

実施例 1 において、D のフィルム製造時にステアリン酸アミドを 8 重量 p p m、エチレンビスオレイン酸アミドを 9 重量 p p m 添加した。その他は実施例 1 と同様にし、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 8 9 】

[実施例 3 8]

実施例 1 において、D のフィルム製造時にエルカ酸アミドを 1 0 重量 p p m、エチレンビスオレイン酸アミドを 1 0 重量 p p m 添加した。また、カバーフィルム E を用いなかった。その他は実施例 1 と同様にし、A / B / C / D 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

20

【 0 0 9 0 】

[実施例 3 9]

実施例 1 において、D のフィルム製造時にエルカ酸アミドを 8 重量 p p m、オレイン酸アミドを 2 重量 p p m、ステアリン酸アミドを 8 重量 p p m、エチレンビスオレイン酸アミドを 2 重量 p p m 添加とした。また、カバーフィルム E を用いなかった。その他は実施例 1 と同様にし、A / B / C / D 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 9 1 】

[比較例 1]

実施例 1 において、ナイロンフィルム (B) として延伸ナイロンフィルム (東洋紡績株式会社製二軸延伸フィルム “ ハーデンフィルム N 1 1 0 0 ”) を用いた。その他は実施例 1 と同様にし、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

30

【 0 0 9 2 】

[比較例 2]

実施例 1 において、変性ポリオレフィンを用いず、かわりに、宇部興産株式会社製高密度ポリエチレン “ U B E ポリエチレン L 7 1 9 ” を用いて、熔融温度を 1 0 8 としたこと以外は同様にし、A / B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 9 3 】

[比較例 3]

実施例 1 において、ポリプロピレンフィルム (D) として厚さ 6 0 μ m の延伸ポリプロピレンフィルム (東レ株式会社製二軸延伸ポリプロピレンフィルム “ トレファン ” (登録商標) 2 5 0 0 H) を用いた。その他は実施例 1 と同様にし、A / B / C / D / E 積層材を作成した。ヒートシールが出来ず、袋が作成できず、二次電池用容器が作成できなかった。

40

【 0 0 9 4 】

[比較例 4]

実施例 1 において、ポリエステルフィルム (A) を用いなかった。A / B 積層材を作成せずに、その他は実施例 1 と同様にし、B / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 9 5 】

[比較例 5]

実施例 1 において A / B 積層材と C とを、A と C とを重ね合わせ、実施例 1 の接着剤、接

50

着剤塗布量、エージング処理を同様にして、B / A / C 積層材を作成した。後は実施例 1 と同様にして B / A / C / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 9 6 】

[比較例 6]

厚さ 12 μm 、破断強度が 240 MPa、破断伸度が 118 % の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) (東レ株式会社製「ルミラー」(登録商標) P60) と、厚さ 40 μm のアルミニウム箔 (C) (住軽アルミ箔株式会社製「ベスパ」8021) を、ドライラミネート法によって、三井化学ポリウレタン株式会社製の「タケラック A-910 (ポリオール系主剤)」 / 「タケネート A-3 (イソシアネート系硬化剤)」二液タイプ (100 重量部 / 10 重量部) 接着剤を用いて A / C 積層材を作成した。ここで接

10

【 0 0 9 7 】

厚さ 15 μm 、破断強度が 103 MPa、破断伸度が 398 % の無延伸ナイロン 6 フィルム (B) (東レフィルム加工株式会社製「レイファン」(登録商標) NO 1401) と、厚さ 70 μm の前記の無延伸ポリプロピレンフィルム (D) をドライラミネート法によって、三井化学ポリウレタン株式会社製の「タケラック A-910 (ポリオール系主剤)」 / 「タケネート A-3 (イソシアネート系硬化剤)」二液タイプ (100 重量部 / 10 重量部) 接着剤を用いて B / D 積層材を作成した。ここで、接着剤塗布量は固形分として B 側に 5 g / m^2 とし、B / D 貼り合わせ後、40、72 時間のエージング処理

20

【 0 0 9 8 】

A / C 積層材と B / D 積層材を、140 の溶融温度で、10 μm の厚みで押出した変性ポリオレフィン (三井化学株式会社製、官能基グラフト変性ポリプロピレン「アドマー QE840」) を C と B 間のサンドイッチ層に用い、合わせて、D の外側に 34 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムにアクリル系粘着剤が塗布されたカバーフィルムフィルム (E) (株式会社 寺岡製作所製「フィルムマスキングテープ」No. 603) を粘着剤が塗布された面を D 側に重ねてラミネートし A / C / B / D / E 積層材を作成した。特性は表 1 に示す。

【 0 0 9 9 】

[比較例 7]

厚さ 70 μm の前記無延伸ポリプロピレンフィルム (D) と、厚さ 15 μm 、破断強度が 103 MPa、破断伸度が 398 % の無延伸ナイロン 6 フィルム (B) (東レフィルム加工株式会社製「レイファン」(登録商標) NO 1401) をドライラミネート法によって、三井化学ポリウレタン株式会社製の「タケラック A-910 (ポリオール系主剤)」 / 「タケネート A-3 (イソシアネート系硬化剤)」二液タイプ (100 重量部 / 10 重量部) 接着剤を用いて D / B 積層材を作成した。ここで、接着剤塗布量は固形分として B 側に 5 g / m^2 とし、D / B 貼り合わせ後、40、72 時間のエージング処理を行った。

30

【 0 1 0 0 】

D / B 積層材と、厚さ 40 μm のアルミニウム箔 (C) (住軽アルミ箔株式会社製「ベスパ」8021) を、B と C を重ね合わせ、ドライラミネート法によって、三井化学ポリウレタン株式会社製の「タケラック A-910 (ポリオール系主剤)」 / 「タケネート A-3 (イソシアネート系硬化剤)」二液タイプ (100 重量部 / 10 重量部) 接着剤を用いて D / B / C 積層材を作成した。ここで接着剤塗布量は B 側に固形分として 6 g / m^2 とし、D / B / C 貼り合わせ後、45、80 時間のエージング処理を行った。

40

【 0 1 0 1 】

D / B / C 積層材に、厚さ 12 μm 、破断強度が 240 MPa、破断伸度が 118 % の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (A) (東レ株式会社製「ルミラー」(登録商標) P60) とを、140 の溶融温度で、10 μm の厚みで押出した変性ポリオレ

50

フィン（三井化学株式会社製、官能基グラフト変性ポリプロピレン“アドマー QE840”）をCとA間のサンドイッチ層に用い、合わせて、Dの外側に厚さ34 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムにアクリル系粘着剤が塗布されたカバーフィルムフィルム（E）（株式会社 寺岡製作所製“フィルムマスキングテープ”No. 603）を粘着剤が塗布された面をD側に重ねてラミネートしA/C/B/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

【0102】

〔比較例8〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にエルカ酸アミドを25重量ppm添加とした。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

10

【0103】

〔比較例9〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にオレイン酸アミドを23重量ppm添加とした。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

【0104】

〔比較例10〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にエチレンビスオレイン酸アミドを24重量ppm添加とした。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

20

【0105】

〔比較例11〕

実施例1において、Dのフィルム製造時のエルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドの添加量をそれぞれ0.02重量ppmとした。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成したがC/D/Eのラミネート時にしわが長手方向に非常に多数入り、積層材A/B/C/D/Eから成形性、耐振動性評価用容器には加工できなかった。

【0106】

〔比較例12〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にエルカ酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドを添加しなかった。フィルム(D)はすべりが悪くしわが多くフィルム平面性が不良であった。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成したがC/D/Eのラミネート時にしわが長手方向に非常に多数入り、積層材A/B/C/D/Eを作成できなかった。

30

【0107】

〔比較例13〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にステアリン酸アミドを25重量ppm添加とした。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成した。特性は表1に示す。

40

【0108】

〔比較例14〕

実施例1において、Dのフィルム製造時にエルカ酸アミドのみを0.07重量ppm添加した。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成したがC/D/Eのラミネート時にしわが長手方向に非常に多数入り、積層材A/B/C/D/Eから成形性、耐振動性評価用容器には加工できなかった。

【0109】

〔比較例15〕

実施例1において、Dのフィルム製造時のオレイン酸アミドのみを0.06重量ppm添加した。その他は実施例1と同様にし、A/B/C/D/E積層材を作成したがC/D/E

50

Eのラミネート時にしわが長手方向に非常に多数入り、積層材A / B / C / D / Eから成形性、耐振動性評価用容器には加工できなかった。

【 0 1 1 0 】

[比較例 1 6]

実施例 1 において、Dのフィルム製造時のステアリン酸アミドのみを0 . 0 8 重量 p p m 添加した。その他は実施例 1 と同様にし、A / B / C / D / E 積層材を作成したがC / D / E のラミネート時にしわが長手方向に非常に多数入り、積層材A / B / C / D / E から成形性、耐振動性評価用容器には加工できなかった。

【 0 1 1 1 】

[比較例 1 7]

実施例 1 において、Dのフィルム製造時のエチレンビスオレイン酸アミドのみを0 . 0 8 重量 p p m 添加した。その他は実施例 1 と同様にし、A / B / C / D / E 積層材を作成したがC / D / E のラミネート時にしわが長手方向に非常に多数入り、積層材A / B / C / D / E から成形性、耐振動性評価用容器には加工できなかった。

【 0 1 1 2 】

【表 1 - 1】

【表 1-1】

	フィルム(A)			ナイロン6 フィルム(B)			ポリプロピレンフィルム(D)						加へフィルム(E)			積層材						
	素材	強度	伸度	延伸	強度	伸度	延伸	エカ酸アミド		オレイン酸アミド		ステアリン酸アミド		EBオレイン酸アミド	重量ppm	塗布粘着	素材	厚さ μm	成形性	耐振動性	電解液汚染性	積層順序
								重量ppm	重量ppm	重量ppm	重量ppm	重量ppm										
								重量ppm	重量ppm	重量ppm	重量ppm	重量ppm										
実施例1	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	9	○	○	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例2	PLA	160	128	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	11	○	○	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例3	PET	225	150	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	12	○	○	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例4	PET	216	110	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	10	○	○	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例5	PLA	150	120	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	14	○	○	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例6	PET	275	118	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	8	○	○	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例7	PET	271	106	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	8	○	○	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例8	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	9	○	○	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例9	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	9	△	△	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例10	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	9	△	△	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例11	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	9	△	△	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例12	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	9	△	△	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例13	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	9	○	○	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例14	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	9	○	○	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例15	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	9	○	○	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例16	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	9	△	△	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例17	PEN	310	85	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	7	△	△	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例18	PET	235	95	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	7	△	△	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例19	PET	285	125	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	8	△	△	○	A/B/C/変性PO/D/E
実施例20	PET	205	95	無	103	398	無	2	2	2	2	2	3		PET	7フィルム系	34	9	△	△	○	A/B/C/変性PO/D/E

PET: ポリエチレンテレフタレート

PEN: ポリエチレンナフタレート

PLA: Lポリ乳酸

EBオレイン酸アミド: エチレンビスオレイン酸アミド

変性PO: 変性ポリオレフィン

PE: ポリエチレン

【表 1 - 2】

【表 1-2】

	フィルム(A)			ナイロン6 フィルム(B)			ポリプロピレンフィルム (D)						加'-フィルム(E)			積層材			
	素材	強度	伸度	延伸	強度	伸度	延伸	エポキシド 重量ppm	オレイン酸 重量ppm	ステアリン酸 重量ppm	EBオレイン酸 重量ppm	素材	厚さ μm	成形性	耐振動性	電解液汚染性	積層順序		
		MPa	%		MPa	%		重量ppm	重量ppm	重量ppm	重量ppm							塗布粘着	
実施例 2 1	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	3	PET	12	6	△	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 2 2	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	3	PET	34	17	○	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 2 3	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	3	PET	34	7	○	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 2 4	PET	60	365	無	103	398	無	2	2	2	3	PET	34	13	△	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 2 5	PET	70	88	無	103	398	無	2	2	2	3	PET	34	8	△	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 2 6	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	3	PET シリコン系	55	9	△	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 2 7	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	3	PET	50	7	△	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 2 8	PET	240	118	無	103	398	無	8	0	0	0	PET	50	9	○	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 2 9	PET	240	118	無	103	398	無	0	8	0	0	PET	50	9	○	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 3 0	PET	240	118	無	103	398	無	0	0	10	0	PET	50	9	○	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 3 1	PET	240	118	無	103	398	無	0	0	0	7	PET	50	9	○	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 3 2	PET	240	118	無	103	398	無	2	0	0	7	PET	50	9	○	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 3 3	PET	240	118	無	103	398	無	2	8	0	0	PET	50	9	○	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 3 4	PET	240	118	無	103	398	無	2	0	5	0	PET	50	9	○	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 3 5	PET	240	118	無	103	398	無	0	8	8	0	PET	50	9	○	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 3 6	PET	240	118	無	103	398	無	0	8	0	8	PET	50	9	○	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 3 7	PET	240	118	無	103	398	無	0	0	8	9	PET	50	9	○	○	A/B/C/変性PO/D/E		
実施例 3 8	PET	240	118	無	103	398	無	10	0	0	10	—	50	7	△	△	A/B/C/変性PO/D		
実施例 3 9	PET	240	118	無	103	398	無	8	2	8	2	—	34	8	○	○	A/B/C/変性PO/D		

PET: ポリエチレンテレフタレート

PEN: ポリエチレンナフタレート

PLA: 「ポリ乳酸

EBオレイン酸アミド: エチレンビスオレイン酸アミド

変性PO: 変性ポリオレフィン

PE: ポリエチレン

【表 1 - 3】

【表 1-3】

	フィルム(A)				ナイロン6 フィルム(B)				ポリプロピレンフィルム(D)						加ベ-フィルム(E)				積層材				
	素材		強度		伸度		延伸	エポキシド、 重量ppm		アミン酸アミド、 重量ppm		スチレン酸アミド、 重量ppm		EBアミン酸アミド、 重量ppm		素材		厚さ μm	成形性	耐振動性	電解液汚染性	積層順序	
			MPa	%	MPa	%		重量ppm	重量ppm	重量ppm	重量ppm	重量ppm	重量ppm										
比較例 1	PET	240	118	二軸	248	85	無	2	2	2	3	2	2	3	3	PET	7フィルム系	34	5	×	×	×	A/B/C/変性PO/D/E
比較例 2	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	3	2	2	3	3	PET	7フィルム系	34	9	×	×	×	A/B/C/PE/D/E
比較例 3	PET	240	118	無	103	398	二軸	—	—	—	—	—	—	—	—	PET	7フィルム系	15	6	—	—	—	A/B/C/変性PO/D/E
比較例 4	—	—	—	無	103	398	無	2	2	2	3	2	2	3	3	PET	7フィルム系	34	11	×	×	×	B/C/変性PO/D/E
比較例 5	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	3	2	2	3	3	PET	7フィルム系	34	9	×	×	×	B/A/C/変性PO/D/E
比較例 6	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	3	2	2	3	3	PET	7フィルム系	34	9	×	×	×	A/C/変性PO/B/D/E
比較例 7	PET	240	118	無	103	398	無	2	2	2	3	2	2	3	3	PET	7フィルム系	34	11	×	×	×	A/変性PO/C/B/D/E
比較例 8	PET	240	118	無	103	398	無	25	0	0	0	0	0	0	0	PET	7フィルム系	34	11	×	×	×	A/B/C/変性PO/D/E
比較例 9	PET	240	118	無	103	398	無	0	23	0	0	0	0	0	0	PET	7フィルム系	34	9	×	×	×	A/B/C/変性PO/D/E
比較例 10	PET	240	118	無	103	398	無	0	0	0	24	0	0	24	0	PET	7フィルム系	34	9	×	×	×	A/B/C/変性PO/D/E
比較例 11	PET	240	118	無	103	398	無	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	PET	7フィルム系	34	—	—	—	—	A/B/C/変性PO/D/E
比較例 12	PET	240	118	無	103	398	無	0	0	0	0	0	0	0	0	PET	7フィルム系	34	—	—	—	—	—
比較例 13	PET	240	118	無	103	398	無	0	25	0	0	0	0	0	0	PET	7フィルム系	34	10	×	×	×	A/B/C/変性PO/D/E
比較例 14	PET	240	118	無	103	398	無	0.07	0	0	0	0	0	0	0	PET	7フィルム系	34	—	—	—	—	A/B/C/変性PO/D/E
比較例 15	PET	240	118	無	103	398	無	0	0.06	0	0	0	0	0	0	PET	7フィルム系	34	—	—	—	—	A/B/C/変性PO/D/E
比較例 16	PET	240	118	無	103	398	無	0	0	0	0.08	0	0.08	0	0	PET	7フィルム系	34	—	—	—	—	A/B/C/変性PO/D/E
比較例 17	PET	240	118	無	103	398	無	0	0	0	0	0	0	0.08	0.08	PET	7フィルム系	34	—	—	—	—	A/B/C/変性PO/D/E

PET: ポリエチレンテレフタレート

PEN: ポリエチレンナフタレート

PLA: 「ポリ乳酸

EBオレイン酸アミド; エチレンビスオレイン酸アミド

変性PO: 変性ポリオレフィン

PE: ポリエチレン

【 0 1 1 5 】

本発明の積層材は電解液への滑剤汚染がなく、加工性が良く、本発明の積層材から作成した容器は耐薬品性、耐振動性に優れるので、本発明の積層材は電気自動車、ハイブリット自動車、電気自動二輪車に搭載される二次電池用容器用の積層材として好適に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 東郷 寛

静岡県三島市長伏33番地の1 東レフィルム加工株式会社三島工場内

審査官 森井 隆信

(56)参考文献 特開2008-053133(JP,A)

特開2008-277274(JP,A)

特開2006-134692(JP,A)

特開2007-073402(JP,A)

特開2009-064694(JP,A)

特開2002-355920(JP,A)

特開2000-153577(JP,A)

特開2001-001461(JP,A)

特開2010-179625(JP,A)

特開2005-028808(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/02