

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5211461号
(P5211461)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 M 2/02 (2006.01) HO 1 M 2/02 K
 B 3 2 B 15/08 (2006.01) B 3 2 B 15/08 I O 3 A

請求項の数 5 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2006-265936 (P2006-265936)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成18年9月28日 (2006.9.28)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2007-294381 (P2007-294381A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成19年11月8日 (2007.11.8)	(74) 代理人	100085501
審査請求日	平成21年7月30日 (2009.7.30)		弁理士 佐野 静夫
(31) 優先権主張番号	特願2006-98977 (P2006-98977)	(72) 発明者	秋田 裕久
(32) 優先日	平成18年3月31日 (2006.3.31)		京都市右京区太秦上刑部町10番地 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	山下 孝典
			京都市右京区太秦上刑部町10番地 大日本印刷株式会社内
		審査官	岸 智之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用包装材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

最外層である基材層と、少なくとも片面に化成処理層を備えた金属箔層と、酸変性ポリオレフィン層と、最内層であるヒートシール層とが少なくとも順次積層された電池用包装材料において、

前記ヒートシール層は2層のエチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムでエチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムを挟んだフィルムと内層側に配される第2ポリプロピレン層とを有し、

前記エチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムは前記エチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムより融点が高く、

前記第2ポリプロピレン層は前記エチレン・プロピレンランダムコポリマフィルム及び前記エチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムよりも融点が低くてメルトインデックスが高いことを特徴とする電池用包装材料。

【請求項2】

前記第2ポリプロピレン層のメルトインデックスが、5g/10min以上30g/10min以下であり、前記第2ポリプロピレン層の融点が、120以上150以下であり、前記エチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムの融点が140以上180以下であることを特徴とする請求項1に記載の電池用包装材料。

【請求項3】

前記第2ポリプロピレン層の樹脂中に滑剤が添加されていることを特徴とする請求項1

又は請求項 2 に記載の電池用包装材料。

【請求項 4】

前記第 2 ポリプロピレン層が 2 層の前記エチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムで前記エチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムを挟んだフィルムにポリプロピレンを溶融押出しして積層されることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の電池用包装材料。

【請求項 5】

前記基材層が、延伸ポリエステル又はポリブチレンテレフタレートからなることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の電池用包装材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安定した密封性、絶縁性、成形性を示す電池用包装材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池とは、リチウム二次電池ともいわれ、液状、ゲル状および高分子ポリマー状の電解質を持ち、正極・負極活物質が高分子ポリマーからなるものを含むものである。このリチウムイオン電池は、充電時には正極活物質であるリチウム遷移金属酸化物中のリチウム原子 (Li) がリチウムイオン (Li^+) となって負極の炭素層間に入り込み (インターカレーション)、放電時にはリチウムイオン (Li^+) が炭素層間から離脱 (デインターカレーション) して正極に移動し、元のリチウム化合物となることにより充放電反応が進行する電池であり、ニッケル・カドミウム電池やニッケル水素電池より出力電圧が高く、高エネルギー密度である上、浅い放電と再充電を繰り返すことにより見掛け上の放電容量が低下する、いわゆるメモリー効果がないという優れた特長を有している。そのため、近年、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ、小型ビデオカメラ等のポータブル機器用の電源として広く使われている。

【0003】

リチウムイオン電池の構成は、正極集電材 (アルミニウム、ニッケル) / 正極活性物質層 (金属酸化物、カーボンブラック、金属硫化物、電解液、ポリアクリロニトリル等の高分子正極材料) / 電解質層 (プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、炭酸ジメチル、エチレンメチルカーボネート等のカーボネート系電解液、リチウム塩からなる無機固体電解質、ゲル電解質等) / 負極活性物質層 (リチウム金属、合金、カーボン、電解液、ポリアクリロニトリル等の高分子負極材料) / 負極集電材 (銅、ニッケル、ステンレス) 及び、これらを包装する外装体からなる。外装体としては、従来、金属をプレス加工し円筒状または直方体状等に容器化した金属製缶が用いられていた。

【0004】

しかるに、従来の金属製缶においては、容器外壁がリジッドであるため、電池自体の形状が決められてしまう。そのため、ハード側を電池に合わせ設計するため、該電池を用いるハードの寸法が電池により決定されてしまい形状の自由度がなかった。

【0005】

そのため、近年、形状の自由度が高い積層体からなる外装体 (以下外装体) を用いる傾向にある。外装体の材質構成は、電池としての必要な物性、加工性、経済性等から、少なくとも外層における基材層、金属箔層からなるバリア層、内層におけるヒートシール層と前記各層を接着する接着層からなる。また、前記構成の外装体からパウチを形成し、リチウムイオン電池本体を収納するパウチタイプ、または、前記外装体をプレスして凹部を形成し、該凹部にリチウムイオン電池本体を収納するエンボスタイプが開発されている。

【0006】

図 8 (a) は、ピロー状の外装体 5 を用いるパウチタイプのリチウムイオン電池の斜視図であり、図 8 (b) はリチウムイオン電池を分解した状態を示す斜視図である。図 8 (

10

20

30

40

50

a) 及び (b) に示すように、リチウムイオン電池 1 は、リチウムイオン電池本体 2 及び外装体 5 から構成されており、外装体 5 に収納されたリチウムイオン電池本体 2 は、その周縁を密封することにより、防湿性を確保している。

【0007】

図 9 は、エンボス部が形成されたトレイ 5 a とシート 5 b とから成る外装体 5 を用いてリチウムイオン電池本体 2 を密封収納するエンボスタイプのリチウムイオン電池の斜視図である。

【0008】

リチウムイオン電池本体 2 は、正極活物質及び正極集電体から成る正極と、負極活物質及び負極集電体から成る負極と、正極及び負極間に充填される電解質と（いずれも図示せず）を含むセル（蓄電部）3 と、セル 3 内の正極及び負極に連結されるとともに先端が外装体 5 の外部に突出するタブ（金属端子）4 から構成されている。

【0009】

図 10 はエンボスタイプの外装体を成形するためのプレス機の構造を示すものである。図 10 (a) は、オス型 21、メス型 22、プレス前の外装体 10 の斜視図、図 10 (b) はプレス後、凹状に成形された外装体の斜視図である。ここで、エンボスタイプの外装体 10 の場合は、図 10 (a) または図 10 (b) に示すように、リチウムイオン電池本体を収納する凹部をプレス成形等によって成形する必要がある。

【0010】

また、上記いずれのタイプも、リチウムイオン電池本体を包装材料で密封する際に、リチウム電池本体の正極及び負極の各々に接続された金属端子を外部に突出させるとともに包装材料で金属端子を挟持した状態で熱接着することにより密封する必要がある。このために、前記包装材料の内層を金属と良好な接着性を有する熱接着性樹脂、例えば、不飽和カルボン酸でグラフト変性した酸変性オレフィン樹脂を用いて熱接着して密封する、あるいは、前記内層を金属との接着性に劣る一般的なオレフィン系樹脂を用い、金属と良好な接着性を有する上記した酸変性オレフィン樹脂からなる金属端子部密封用接着性フィルムを前記金属端子と前記内層との間に介在させて熱接着して密封する方法が一般的にとられている。

【0011】

ところで、積層体からなる外装体に封入されたリチウムイオン電池は、金属缶により構成されるリチウム電池と比べて耐衝撃性等が低いため、通常、プラスチックケースに収納して使用される。しかし、それでもなお、落下の衝撃等で、リチウム電池がプラスチックケース内壁に当たり、外装体にピンホールやクラックが発生することがある。

【0012】

通常、積層体に設けられるバリア層としては約 50 μm 厚のアルミニウム箔等の金属箔を用いるのが一般的であるが、これはアルミニウム箔が軽量で展延性に優れ加工しやすいからであり、外装体の耐衝撃性を向上させるためにはアルミニウム箔を厚く設ければよいように思われる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかし、ヒートシール後、リチウムイオン電池をプラスチックケースに収納する際に、ヒートシールした外装体周縁部を折り曲げることがあるが、このとき、アルミニウム箔を所定の厚さより厚くすると、折り曲げの際、歪みが大きくなり、アルミニウム箔とヒートシール層の間にデラミネーションが発生したり、ヒートシール層にクラックが発生しやすくなる。

【0014】

また、このアルミニウム箔の厚さによる歪み以外に、アルミニウム箔が厚い分、ヒートシール時にアルミニウム箔に保持された熱が放熱するまで時間がかかり、ヒートシール樹脂の結晶化が進み、これが原因となりシール部折り曲げ時にクラックが発生することもあ

10

20

30

40

50

る。

【0015】

そして、このクラックを通して電解質が金属箔層と接触し、金属箔層が通電し、リチウム電池外装体の絶縁性が失われることになる。

【0016】

そこで、本発明は上記問題点に鑑み、密封シール性、絶縁性、成形性に優れる電池用包装材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記目的を達成するために本発明の第1の構成は、最外層である基材層と、少なくとも片面に化成処理層を備えた金属箔層と、酸変性ポリオレフィン層と、最内層であるヒートシール層とが少なくとも順次積層された電池用包装材料において、前記ヒートシール層は2層のエチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムでエチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムを挟んだフィルムと内層側に配される第2ポリプロピレン層とを有し、前記エチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムは前記エチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムより融点が高く、前記第2ポリプロピレン層は前記エチレン・プロピレンランダムコポリマフィルム及び前記エチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムよりも融点が低くてメルトインデックスが高いことを特徴とする電池用包装材料である。

10

【0018】

本発明の第2の構成の電池用包装材料は、前記第2ポリプロピレン層のメルトインデックスが、 5 g / 10 min 以上 30 g / 10 min 以下であり、前記第2ポリプロピレン層の融点が、 120 以上 150 以下であり、前記エチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムの融点が 140 以上 180 以下であることを特徴とする。

20

【0019】

本発明の第3の構成の電池用包装材料は、前記第2ポリプロピレン層の樹脂中に滑剤が添加されていることを特徴とする。

【0020】

本発明の第4の構成の電池用包装材料は、前記第2ポリプロピレン層が2層の前記エチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムで前記エチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムを挟んだフィルムにポリプロピレンを溶融押し出して積層されることを特徴とする。

30

【0021】

本発明の第5の構成の電池用包装材料は、前記基材層が、延伸ポリエステル又はポリブチレンテレフタレートからなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0025】

本発明の第1の構成によると、収納スペースを確保するために外装体のヒートシール部を折り曲げることがあるが、ヒートシール層を靱性の優れるエチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムを含む層で構成することで、前記折り曲げ部におけるクラックの発生を防ぐことができる。これにより、外装体内部の電解質がクラックした箇所から金属箔層と接触することを防ぎ、外装体の絶縁性を確保することができる。

40

【0026】

また、2層のエチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムでエチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムを挟むことにより、これらの層の融点を高めることができる。これにより、過充電等が原因で外装体内部の温度が上昇し、金属端子、電極、集電体が発熱し、第2ポリプロピレン層の金属端子挟持部分が溶融した場合においても、2層のエチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムでエチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムを挟んだフィルムは融点が高いため容易には溶融しない。したがって、金属端子、電極、集電体と金属箔が接触し短絡するのを防ぐことができる。

また、融点が低く、メルトインデックスが高い第2ポリプロピレン層を最内層側に配す

50

ことにより、ヒートシール層を重ね合わせシール部を加熱及び加圧した場合、第2ポリプロピレン層が他のポリプロピレン層より早く一定の粘性を持って溶融し、外装体内部方向へ押出される。このためヒートシール後、シール部と外装体内部の境界部付近は第2ポリプロピレン層により、樹脂溜まりの発生しない均一なヒートシール層が形成され、当該部分における経時的シール強度の低下を抑えることができる。したがって、外装体の密封性を長期間確保することができる。

【0027】

本発明の第2の構成によると、溶融押し出されたポリプロピレン層の融点が120以上150以下であることにより、溶融押し出されたポリプロピレン層は低温シール性を有し、低温でヒートシールすることができる。

10

また、溶融押し出されたポリプロピレン層のメルトインデックスを5g/10min以上30g/10min以下にすることで、シール強度を高めることができる。

また、第2ポリプロピレン層を除くヒートシール層の融点が140以上180以下であるため、過充電等により外装体内部で異常な温度上昇が起こり、外装体内部の金属端子、電極、集電体が発熱し、第2ポリプロピレン層が溶融した場合においても、第2ポリプロピレン層を除くヒートシール層は溶融せず、金属端子、電極、集電体と金属箔層との接触を防ぐ。これにより、内部短絡の発生を抑えることができる。

【0028】

本発明の第3の構成によると、溶融押し出されたポリプロピレン層の樹脂中に滑剤が添加されることにより、外装体をエンボス成形する際、前記ポリプロピレン層が滑り性を確保し、成形した外装体に滑り不良による皺や、バリア層におけるピンホールやクラックの発生をいっそう防止することができる。

20

【0029】

本発明の第4の構成によると、エチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムでエチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムを挟んだフィルムにポリプロピレンを溶融押し出して積層することにより、シール強度を保ったままヒートシール温度を下げるることができる。これにより、リチウム電池本体を電池用包装材料内に効率よく密封シールすることができ、リチウム電池の生産性を向上させることができる。

また、流動性の高いポリプロピレンがヒートシールの際、溶融して金属端子挟持部分全体を覆うように密封シールするため金属端子挟持部から浸入する外部の水蒸気を遮断し、電解質と水蒸気の反応によるフッ化水素酸の生成を抑制することができる。

30

【0034】

本発明の第5の構成によると、基材層表面に延伸ポリエステルもしくはポリブチレンテレフタレートフィルムを用いることにより、電解質又は酸が外装体表面に付着したとき外装体表面の白化、絶縁性低下を防止することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

本発明は、低温シール性、密封シール性、耐衝撃性、絶縁性、成形性に優れるリチウムイオン電池用包装材料である。その外装体について、図等を利用してさらに詳細に説明する。なお、従来例の図8、図9、図10と共通する部分には同一の符号を付して説明を省略する。

40

【0036】

本発明の電池用包装材料の各層を構成する材料等について、図1を参照して説明する。本発明に係る外装体は最外層に基材層12、最内層にヒートシール層14、その間にアルミニウム箔層13が設けられたものである。

【0037】

アルミニウム箔層13とヒートシール層14はアルミニウム箔13表面に施された化成処理層13aと酸変性ポリオレフィン層8が強固に接着し、積層化している。また、基材層12と化成処理されたアルミニウム箔層13は、ドライラミネート法により接着剤層15で接着している。また、基材層12表面はスリップ剤が塗布されスリップ層11を形成

50

し、エチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層 16 表面には、溶融押出しされたポリプロピレン層 9 が追加工されている。

【0038】

このとき、金属箔 13 の酸変性ポリオレフィン層 8 側表面に化成処理層 13a を設けることで、層間接着強度がいっそう安定する。

【0039】

図 2 (a) はリチウムイオン電池 1 を示す概略斜視図であり、図 2 (b) は点線で示されるプラスチックケース 19 に収納されたリチウムイオン電池 1 を示す概略斜視図である。

【0040】

エンボス成形された外装体 10 にリチウムイオン電池本体を封入後、周縁部 10b を密封シールしリチウムイオン電池 1 は完成するが、リチウムイオン電池 1 を実際に使用する場合、外装体 10 だけでは、耐衝撃性に弱く、小さな傷が原因でクラッキングを起こすことがある。

【0041】

そこで、リチウムイオン電池 1 はプラスチックケース 19 に収納され使用されることがよくある。例えば、携帯電話などに使用される場合、落下時に衝撃を受けるため、プラスチックケースに収納されている。

【0042】

ここで、リチウムイオン電池 1 の小型化を図る場合、リチウムイオン電池 1 の外装体周縁シール部 10b を折り曲げてプラスチックケース 19 に収納する必要がある。なお、図 2 (c) はプラスチックケース 19 に収納したリチウムイオン電池 1 を図 2 (b) の矢印 x 方向から見た断面図である。

【0043】

周縁シール部 10b の折り目である折り曲げ部 10c において、ヒートシール層はヒートシール時に一度溶融し、その後結晶化しているため、折り曲げる際、クラッキングを起こし易い。特に本発明に係る外装体のように、アルミニウム箔に厚さ $80\ \mu\text{m} \sim 120\ \mu\text{m}$ のものを用いた場合、折り曲げ時のアルミニウム箔の歪みが大きいためクラックの発生率も上がる。また、アルミニウム箔が厚い分、ヒートシール時にアルミニウム箔に保持された熱が放熱するまで時間がかかるため、ヒートシール層の樹脂の結晶化が進み、シール部折り曲げ時にクラックが発生し易くなる。

【0044】

また、このクラッキングにより外装体 10 内部の電解質が金属箔層 13 (図 1 参照) に接触し、金属箔層 13 を通電することがある。このとき、リチウムイオン電池の出力は著しく低下するか、電池の機能を失うことになる。

【0045】

そこで、本発明に係る電池用包装材では、ヒートシール層 14 に韌性に優れるエチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層 16 を設け、ヒートシール層 14 のクラッキングを防ぎ外装体 10 の絶縁性を確保している。

【0046】

図 3 は、リチウムイオン電池の正極側タブ周辺の構成を示す断面拡大図である。図 1 と共通する部分には同一の符号を付して説明を省略する。また、図 1 で示したスリップ層 11、化成処理層 13a、酸変性ポリオレフィン 8、接着層 15 については簡略化のため省略する。外装体 10 は複数の層から成る積層構造を有しており、最内層の溶融押出しされたポリプロピレン層 9 により、金属端子 4 が挟持された状態でヒートシールされている。

【0047】

リチウムイオン電池は、リチウムイオン電池本体を包装する外装体のタイプにより、ピロー状の外装体 10 を用いるパウチタイプと、エンボス部が形成されたトレイとシートとから成る外装体 10 を用いてリチウムイオン電池本体を密封収納するエンボスタイプとがあるが、本発明はいずれのタイプにも適用し得るものである。

10

20

30

40

50

【0048】

このリチウムイオン電池において、過充電等が原因で外装体10内部の温度が上昇し、金属端子4、電極（不図示）、集電体（不図示）が発熱することがある。このとき、最内層である溶融押し出されたポリプロピレン層9の金属端子4挟持部分が溶融し、その結果、外装体10内の金属箔層13と金属端子4、電極、集電体が接触し短絡を起こす可能性がある。

【0049】

しかし、図に示すように、金属箔13と溶融押し出されたポリプロピレン層9の間に融点が150以上のエチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層16を設けた場合、溶融押し出されたポリプロピレン層9が溶融した場合においても、エチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層16は融点が高いため容易には溶融しない。したがって、金属端子4、電極、集電体と金属箔13が接触し短絡するのを防ぐことができる。

10

【0050】

また、エチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層16をヒートシールする場合、エチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層16の融点付近の熱と圧力をシール部にかける必要がある。しかし、エチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層16表面に融点が120～150の溶融押し出されたポリプロピレン層9を設けることにより、エチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層16の融点より低温でヒートシールすることができる。このため、シール時間を短くし、ヒートシール工程を短略化することができ、リチウムイオン電池の生産効率を高めることができる。

20

【0051】

また、このとき、溶融押し出されたポリプロピレン層9にメルトインデックスが5g/10min以上30g/10min以下のものを用いれば、前記シール温度において十分なシール強度を確保することができる。

【0052】

また、リチウムイオン電池本体を外装体10に封入し電池本体の金属端子4を外側に突出した状態で挟持して密封シールする際、溶融押し出されたポリプロピレン層9の流動性が高いため金属端子の挟持部分全体を覆うようにして外装体10の開口部を密封シールする。そのため前記金属端子挟持部から浸透する外部の水蒸気を遮断し、電解質と水蒸気の反応によるフッ化水素酸の生成を抑制することができる。

30

【0053】

図4(a)は本発明に係る電池用包装材料を用いて封入されたりチウムイオン電池1の断面図であり、図4(b)、(c)は図4(a)のシール部内縁近傍10aを拡大して示す断面図である。ここで、図4は、金属箔層13とヒートシール層14のみを示しその他の層は説明上省略する。またヒートシール層14は最内層側に配された第2ポリプロピレン層24と第1ポリプロピレン層25の2層からなり、第2ポリプロピレン層24とは上記図1、図3で説明した溶融押し出されたポリプロピレン層9、第1ポリプロピレン層25はエチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層16に相当する。

【0054】

一般にヒートシール層14はヒートシール時に加えられる熱及び圧力により溶融し、外装体内側へ押し出される。しかし、ヒートシール層14が2層以上のフィルムで構成される場合、各フィルムの配置によりヒートシール後の経時的シール強度が異なる。つまり、最内層側に他のフィルムより融点が低く、メルトインデックスが高いフィルムを配すことで、シール後のシール部内縁近傍10aを歪みや切込みの原因となる樹脂溜まり25aが形成されない安定した形状にシールすることができる。

40

【0055】

図4(b)は第2ポリプロピレン層24が第1ポリプロピレン層25より融点が高く、メルトインデックスが低い場合のヒートシール層14の流れを示した図である。この場合、ヒートシール時、第2ポリプロピレン層24より、第1ポリプロピレン層25の方が融点が低く、メルトインデックスが高いため、第1ポリプロピレン層25は率先して外装体

50

内側へ流れ出そうとするが、第2ポリプロピレン層24はその流れについていけない(図4(b)矢印参照)。このため、シール部内縁近傍10aにおいて、樹脂溜まり25aが形成され、この樹脂溜まり25a周辺部において、ヒートシール層14の厚みが不均一となる。従って、ヒートシール直後は樹脂溜まり25aがヒートシール層14内で接着し、見かけ上一定のヒートシール強度を示すものの、時間経過とともに樹脂溜まり25a周辺部に電解液が浸透し、当該箇所が剥離してシール強度が低下する。よって、時間の経過に伴う外装体の密封性低下が問題となる。

【0056】

図4(c)は、最内層の第2ポリプロピレン層24が第1ポリプロピレン層25より融点が低く、メルトインデックスが高い場合のヒートシール層14の流れを示した図である。シール部を加熱、加圧した場合、最内層の第2ポリプロピレン層24は第1ポリプロピレン層25より融点が低く、メルトインデックスが高いため、第1ポリプロピレン層25に沿って外装体内側へ流れようとする(図4(c)矢印参照)。

【0057】

このため、ヒートシール後、シール部内縁近傍10aは第2ポリプロピレン層24により均一なヒートシール層14が形成され、樹脂溜まり25aが発生しない。従って、シール部内縁近傍10aでは安定したシール性が確保され、図4(b)で示した樹脂溜まり25aが形成されたヒートシール層14と比べ、時間経過に伴うシール強度の低下を防止することができる。

【0058】

図5(a)は本発明に係る外装体10のプレス加工の一例を示す概略斜視図である。21はオス型、10はプレス前の外装体、22はメス型を示す。プレス前の外装体10はメス型22側にスリップ層11が設けられた面を向け、ポリプロピレン層9が設けられたヒートシール層14の面をオス型21でプレスする。

【0059】

図5(b)は、外装体10がプレスされる際、外装体10に働く力を示す断面図である。凹状にプレスされる場合、メス型22の側壁部22aの深さが大きくなるに従い、基材層12表面とメス型22の内面との滑り性が重要になる。外装体10に対し下向きのプレスをかけたとき、側壁部22aにおいて、ヒートシール層14にオス型21による下向きの力x(矢印)が働くのに対し基材層12には摩擦による上向きの力y(矢印)が働く。したがって外装体10の層間接着面に平行なせん断力が外装体10に働き、このせん断力が及ぼす外装体10への仕事量はメス型22の側壁部22aの深さが深くなるにつれ大きくなり、積層構造の剥離、またはバリア層のクラッキングを引き起こす。したがって、メス型22と基材層12の間の滑り性が重要になる。

【0060】

一方、オス型21とヒートシール層14の間の滑り性が不十分である場合、プレス時、オス型21にヒートシール層14が引き摺られ、ヒートシール層14に皺又は破れが発生することがある。

【0061】

そこで、ヒートシール層14とオス型21の動摩擦係数を下げるためスリップ剤をヒートシール層14表面にコーティングすることが考えられる。しかし、本発明に係る外装体10においては、ヒートシール層14表面にポリプロピレン層9が追加工され、一定の滑り性を有する。このため、新たにスリップ剤をヒートシール層にコーティングする必要はなく安定してエンボス加工をおこなうことができる。

【0062】

次に、図1に示した外装体10の各層について具体的に説明する。前記基材層12は、一般に、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、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、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、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン6、ナイロン

10

20

30

40

50

6, 6、ナイロン6とナイロン6, 6との共重合体、ナイロン6, 10、ポリメタキシリレンアジバミド(MXD6)等が挙げられる。

【0063】

また、基材層12は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、前記ポリエステルフィルム及びナイロンフィルムその他、異なる材質のフィルムを積層化することも可能である。基材層12を積層体化する場合、基材層が2層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが6 μ m以上、好ましくは、12~25 μ mである。基材層を積層化する例としては、図示はしないが次の1)~7)が挙げられる。

1) 延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン

2) 延伸ナイロン/延伸ポリエチレンテレフタレート

10

また、包装材料の機械適性(包装機械、加工機械の中での搬送の安定性)、表面保護性(耐熱性、耐電解質性)、2次加工としてリチウムイオン電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と基材層との摩擦抵抗を小さくする目的あるいは電解液が付着した場合に基材層を保護するために、基材層を多層化、基材層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコン系樹脂層、ポリエステル系樹脂層、及びこれらのブレンド物層等を設けることが好ましい。

例えば、

3) フッ素系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート(フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成)

4) シリコン系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート(シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成)

20

5) フッ素系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン

6) シリコン系樹脂/延伸ポリエチレンテレフタレート/延伸ナイロン

7) アクリル系樹脂/延伸ナイロン(アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化)

【0064】

また、上記延伸ポリエチレンテレフタレートの代わりに延伸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を用いた場合にも同様の効果が得られる。

【0065】

ここで、基材層12は、ドライラミネート法を用いて接着剤層15により金属箔層13と貼り合わされる。

30

【0066】

次に、金属箔層13について説明する。金属箔層13は、外部からリチウムイオン電池の内部に水蒸気が浸入することを防止するための層で、金属箔層単体のピンホール、及び加工適性(パウチ化、エンボス成形性)を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ80 μ m以上120 μ m以下のアルミニウムを用いる。

【0067】

ピンホールの発生をさらに改善し、リチウムイオン電池の外装体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするためには、金属箔層13として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が0.3~9.0重量%、好ましくは0.7~2.0重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、外装体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体を成形する時に側壁の形成も容易にできる。前記鉄含有量が、0.3重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が9.0重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、外装体として製袋性が悪くなる。

40

【0068】

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし(いわゆる焼鈍処理)条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にある

50

アルミニウムがよい。前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じ焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

【 0 0 6 9 】

また、金属箔層 1 3 であるアルミニウムに化成処理 1 3 a を施すことによって、酸変性ポリオレフィン層 8 又は接着剤 1 5 との接着強度が向上する。

【 0 0 7 0 】

次に、化成処理層 1 3 a について説明する。化成処理層 1 3 a は少なくとも金属箔 1 3 のヒートシール層 1 4 側の面に形成するものである。化成処理層 1 3 a は酸変性ポリオレフィン層 8 と金属箔 1 3 とを安定的に接着し、金属箔 1 3 とヒートシール層 1 4 のデラミネーションを防止することができる。また、アルミニウムの腐食を防止する働きも有る。

【 0 0 7 1 】

具体的には、リン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによってエンボス成形時の金属箔層 1 3 とヒートシール層 1 4 との間のデラミネーション防止と、リチウムイオン電池の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）を向上させることができる。

【 0 0 7 2 】

化成処理層 1 3 a は、クロム酸クロメート処理、リン酸クロメート処理、塗布型クロメート処理等のクロム系化成処理、あるいは、ジルコニウム、チタン、リン酸亜鉛等の非クロム系（塗布型）化成処理等により金属箔 1 3 面に形成されるものであるが、フッ素系樹脂 1 5 と強固に接着するという点、また、連続処理が可能であると共に水洗工程が不要で処理コストを安価にすることができるという点などから塗布型化成処理、特にアミノ化フェノール重合体、3 価クロム化合物、リン化合物、を含有する処理液で処理するのが最も好ましい。

【 0 0 7 3 】

また、化成処理層 1 3 a の形成方法としては、前記処理液をバーコード法、ロールコート法、グラビアコート法、浸漬法等の周知の塗布法を選択して成形すればよい。また、化成処理層 1 3 a を形成する前に金属箔 1 3 表面に、予め、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、酸活性化法等の周知の脱脂処理法で処理を施しておく方が、化成処理層 1 3 a の機能を最大限に発現させるとともに、長期間維持することができる点から好ましい。

【 0 0 7 4 】

また、前記の各層には、適宜、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）適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、プラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

【 0 0 7 5 】

次に、酸変性ポリオレフィン層 8 について説明する。酸変性ポリオレフィン層 8 は金属箔層 1 3 および外装体 1 0 の内層であるヒートシール層 1 4 とを接着するために設ける層であり、ヒートシール層 1 4 に用いる樹脂種により適宜選択して用いる必要があるが、酸変性ポリオレフィン樹脂を用いることができ、不飽和カルボン酸でグラフト変性したポリオレフィン樹脂、エチレンないしプロピレンとアクリル酸、または、メタクリル酸との共重合体、あるいは、金属架橋ポリオレフィン樹脂等であり、必要に応じてブテン成分、エチレン - プロピレン - ブテン共重合体、非晶質のエチレン - プロピレン共重合体、プロピレン - オレフィン共重合体等を 5 % 以上添加してもよいものである。

【 0 0 7 6 】

酸変性ポリプロピレンを用いる場合、

(1) ビガット軟化点 1 1 5 以上、融点 1 5 0 以上のホモタイプ、

(2) ビガット軟化点 1 0 5 以上、融点 1 3 0 以上のエチレン - プロピレンとの共重

10

20

30

40

50

合体（ランダム共重合タイプ）

（３）融点１１０ 以上である不飽和カルボン酸を用い酸変性重合した単体又はブレンド物等を用いることができる。

【００７７】

また、前記酸変性ポリプロピレンには、密度が 900 kg/m^3 以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体、非晶性のプロピレン-エチレン共重合体やエチレン-ブテン-プロピレン共重合体（ターポリマー）等を５％以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

【００７８】

次にヒートシール層１４について説明する。ヒートシール層１４としては、リチウム電池本体の正極及び負極の各々に接続された金属端子４を外側に突出した状態で挟持して熱接着して密封する。

【００７９】

本発明においては、ヒートシール層１４として、韌性に優れるエチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層１６を用いる。

【００８０】

エチレン・プロピレンランダムコポリマはエチレンとプロピレンの共重合体であり、エチレンとプロピレンの繰り返し単位の配列が不規則に重合したものであるため、エチレン樹脂とプロピレン樹脂を溶融しただけのブレンド樹脂等と比較して非常に韌性に優れる。

【００８１】

したがって、本発明に係る外装体のようにアルミニウム箔に $80\text{ }\mu\text{m} \sim 120\text{ }\mu\text{m}$ と厚いものを用い、ヒートシール後、外装体を折り曲げた場合にも、ヒートシール層１４にクラックの発生を防止することができる。これは、エチレン・プロピレンランダムコポリマが共重合体であるため、ヒートシール時に一旦溶融し固形化する際もエチレン分子とプロピレン分子が分離して固形化せず、共重合体のまま均一に固形化するためである。したがって、アルミニウム箔に厚みを持たせたことにより、ヒートシール時の熱がアルミニウム箔に保持された場合にも、エチレン・プロピレンランダムコポリマは結晶化し難い。以上よりエチレン・プロピレンランダムコポリマはヒートシール後も一定の韌性を有しヒートシール層として好適に用いることができる。

【００８２】

また、エチレン・プロピレンランダムコポリマ層に融点の高いエチレン・プロピレンブロックコポリマ層を追加することによりエチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層１６の融点を $140 \sim 180$ に高めることができる。これにより、リチウムイオン電池において、過充電等が原因で外装体１０内部の温度が上昇し、金属端子、電極、集電体が発熱し、最内層である溶融押し出されたポリプロピレン層９の金属端子４挟持部分が溶融した場合においても、エチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層１６は融点が高いため容易には溶融しない。したがって、金属端子、電極、集電体と金属箔が接触し短絡するのを防ぐことができる。

【００８３】

次に溶融押し出されたポリプロピレン層９について説明する。エチレン・プロピレンランダムコポリマ層を含む層１６の内層側に溶融押し出されたポリプロピレン層９を追加することにより、所定のシール強度を確保しながらヒートシール温度を下げるができる。これは、溶融押し出されたポリプロピレン層９は熱をかけたとき、ヒートシール層１４のエチレン・プロピレンランダムコポリマ層と比較して融点が低く、流動性が高いことによると考えられる。

【００８４】

また、このとき、溶融押し出されたポリプロピレン層９にメルトインデックスが $5\text{ g}/10\text{ min}$ 以上 $30\text{ g}/10\text{ min}$ 以下のものを用いれば、前記シール温度において十分なシール強度を確保することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

溶融押し出されたポリプロピレン層 9 に融点が 120 ~ 150 のものを用いることにより、低温シール性を確保することができる。また、リチウムイオン電池本体を外装体 10 に封入し電池本体の金属端子を外側に突出した状態で挟持して密封シールする際、溶融押し出されたポリプロピレン層 9 の流動性が高いため金属端子の挟持部分全体を覆うようにして外装体 10 の開口部を密封シールする。そのため前記金属端子挟持部から浸透する外部の水蒸気を遮断し、電解質と水蒸気の反応によるフッ化水素酸の生成を抑制することができる。

【 0 0 8 6 】

ここで、融点が 120 より低いポリプロピレン層 9 を用いる場合、ヒートシール時、完全に溶融しヒートシール層が流れ出す可能性がある。また、融点が 150 より高い場合、ヒートシール時、ヒートシール層が溶融せず、流動性が低いため、金属端子の挟持部分周辺を密封シールすることができない。

10

【 0 0 8 7 】

また、積層体 10 をエンボス加工する場合、溶融押し出されたポリプロピレン層 9 はエチレン・プロピレンランダムコポリマ層と比較して動摩擦係数が低いため、オス型とヒートシール層の滑り性を向上させヒートシール層 14 の皺や破れの発生を防ぎ、安定してプレス成形することができる。

【 0 0 8 8 】

このとき、溶融ポリプロピレンにエルカ酸等の滑剤を添加することで溶融押し出されるポリプロピレン層の動摩擦係数はいっそう低下し、いっそう安定してプレス成形することができる。

20

【 0 0 8 9 】

次にスリップ層 11 について説明する。スリップ層 11 を形成するスリップ剤としては、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを開始剤としてビニル共重合体を共重合することにより製造されるポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を用いる。

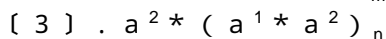
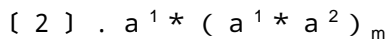
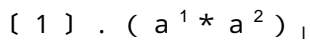
【 0 0 9 0 】

ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を用いたスリップ剤は、従来の脂肪酸アミド系のスリップ剤を用いて連続成形する際の成形金型やガイドロール等にスリップ剤が付着するとともに堆積し、成形品に堆積したスリップ剤が付着する問題や、フッ素樹脂層やシリコン樹脂層のスリップ剤のように塗膜する際、高温で焼付けする必要がない。したがって、スリップ剤として好適な材料である。

30

【 0 0 9 1 】

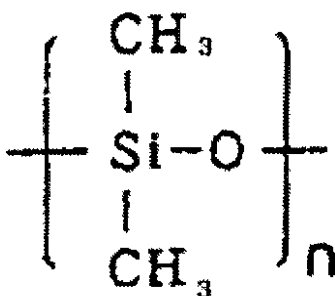
ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体とは以下の構造で示されるものである。



ここで、 l 、 m 、 n は 1 ~ 10 の整数、 a^1 は下記式 (化 1) で表されるポリジメチルシロキサン部分であり、

【 0 0 9 2 】

【 化 1 】



40

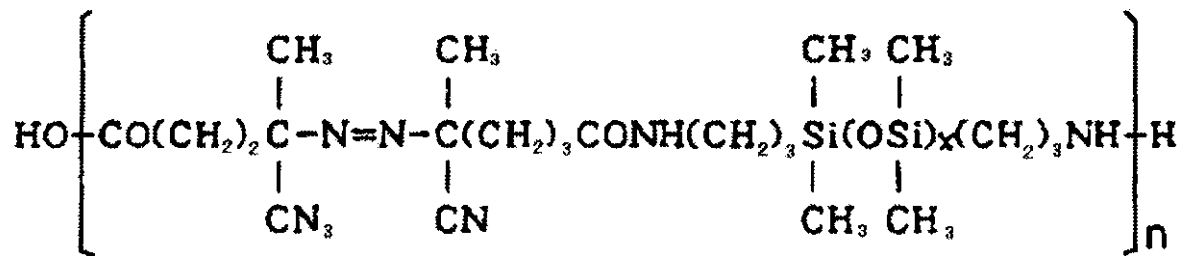
50

【0093】

a²はビニル重合体部分である。まず、上記ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を合成するためには高分子開始剤法が適用される。上記高分子開始剤法においては、例えば、下記式(化2)で表されるようなポリジメチルシロキサン部分を導入した高分子を用いて共重合可能なビニル短量体を共重合すれば、効率よくブロック共重合体を製造することができる。

【0094】

【化2】



10

xは10~300の整数

nは1~50の整数

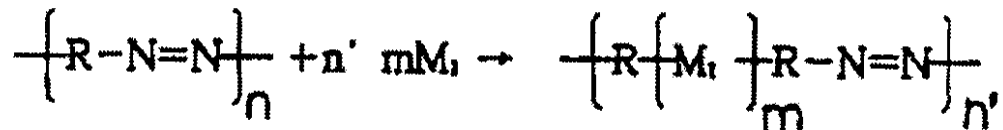
20

【0095】

また、過酸化型高分子開始剤、アゾ型高分子開始剤等のポリメリック開始剤を用いれば二段階で重合することもできる。例えば、アゾ型高分子開始剤を使用した場合には、下記式(化3)、(化4)に示す二段階の重合となり、

【0096】

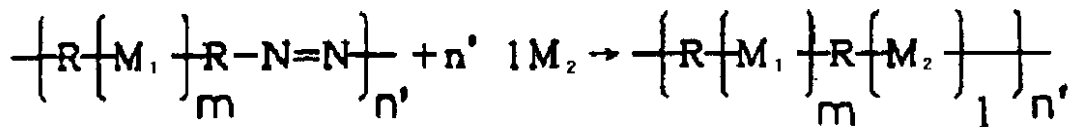
【化3】



30

【0097】

【化4】



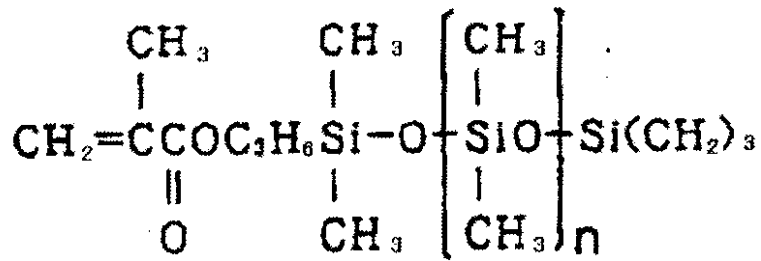
【0098】

ここで、m、n、n'、lは1以上の整数、M₁は下記式(化5)、(化6)で表されるマクロモノマーであり、

【0099】

40

【化5】

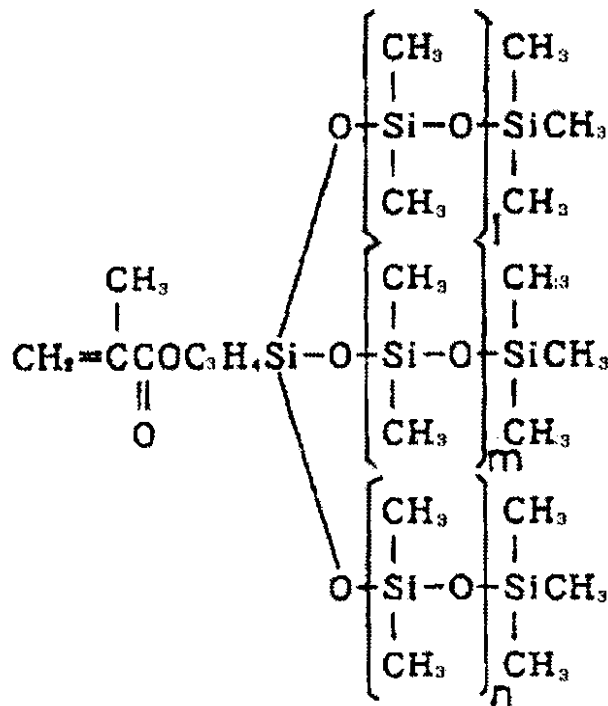


nは0~64の整数

10

【0100】

【化6】



1+m+n ≤ 64

20

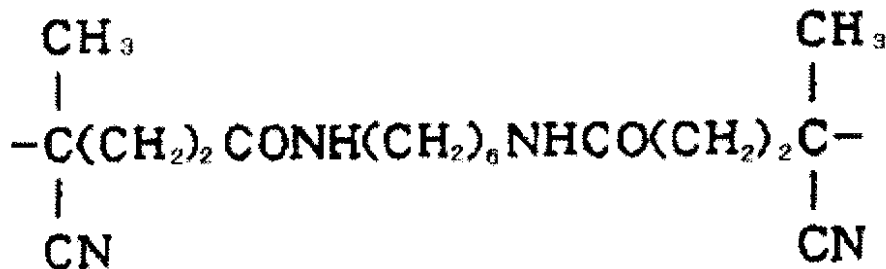
30

【0101】

ここで、M₂はM₁と共重合可能なビニル単量体であり、Rを例示するならば、下記式(化7)で表されるような

【0102】

【化7】



40

などがある。

【0103】

次に、上記高分子開始剤法において使用される共重合可能なビニル単量体としては、た

50

例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*iso*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*iso*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テウリル(メタ)アクリレート等の脂肪族ないし環式(メタ)アクリレート、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*iso*-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、*o*-メチルスチレン等のスチレン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪族ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フィン類、クロロプレン、ブタジエン等のジエン類、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、アトロパ酸、シトラコン酸等の、*o*-不飽和カルボン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N,N*-メチロ-ルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メチルアクリルアミドグリコレートメチルエーテル等のアミド類、*N,N*-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N,N*-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、*N,N*-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有単量体、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルアリルエーテル等のエポキシ基含有単量体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、アリルアルコール、カージュラEとアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸等との反応物、その他ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等があり、さらに加水分解性シリル基を有するビニル単量体としては、*o*-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、*o*-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、*o*-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、*o*-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、*o*-メタクリロキシプロピルメトキシエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤を使用することができる。上記単量体は1種ないし2種以上混合して用いてもよいものである。なお、本段階で(メタ)アクリレートとは、アクリレートないしメタアクリレートの意味で用いている。

【0104】

前記ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体の製造方法としては、上記したポリジメチルシロキサンを導入した高分子開始剤によって共重合可能なビニル単量体を添加して重合せしめることにより製造される。上記重合反応は通常溶液において行われる。上記重合反応においては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤等の単独ないし混合溶剤として使用できる。

【0105】

また、上記重合反応においては、必要に応じて、たとえば、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の周知の重合開始剤を併用して用いてもよいものである。このようにして得られるポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体において、シロキサン含有比率は1~60重量%、好ましくは5~40重量%、その他共重合可能なビニル単量体の含有比率は99~40重量%、好ましくは95%~60重量%とし、その中にOH基やエポキシ基を有するビニル単量体が含有されるのが望ましい。このようにして得られるポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体は、他の合成樹脂との相溶性に富み、相溶化剤としても極めて有効であるために、たとえば、シリコーン樹脂やポリビニルアセトアセタールやポリビニルブチラール等の合成樹脂を混合して使用してもよいものである。

【0106】

ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体をスリップ剤に用いる場合、溶液中において上記重合反応により得られた前記ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を含有した樹脂液をグラビア印刷法等の周知の塗布法で基材層表面に塗布するとともに乾燥することによりスリップ剤層 11 を得ることができる。前記ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体の塗布量としては、乾燥後に 0.05 g/m^2 以上、好ましくは、 $0.08 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ である。塗布量が 0.05 g/m^2 未満では、安定した滑り性が得られない（滑り性がばらつく）虞があり、 0.5 g/m^2 超においても、滑り性の十分な効果は得られるものの、コスト対効果の面で好ましくない。

【0107】

なお、本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。以下、本発明の作用及び効果について、実施例を用いて具体的に説明する。

【実施例 1】

【0108】

アルミニウム（厚さ $100 \mu\text{m}$ ）の両面に化成処理を施し、一方の化成処理面に、延伸ナイロンフィルムを 2 液硬化型ポリウレタン系接着剤を介してドライラミネート法により貼り合わせ、他の化成処理面に酸変性ポリプロピレン（以下酸変性 PP と略す）を厚さ $15 \mu\text{m}$ で溶融押出しするとともにエチレン・プロピレンランダムコポリマフィルム（厚さ $30 \mu\text{m}$ ）からなるシーラント用フィルムを積層して本発明 1 に係る電池用包装材料を得た。

【0109】

このとき、化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム化合物、リン酸からなる水溶液を用い、ロールコート法により塗布し、皮膜温度が 180 以上となる条件において焼付けた。また、クロムの塗布量は 10 mg/m^2 （乾燥重量）とした。

【0110】

また、上記方法と同様の方法によりエチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムの代わりにホモポリプロピレンフィルム（厚さ $30 \mu\text{m}$ ）をシーラント用フィルムとして用いて得た積層体を比較例 1 とした。

【0111】

次に上記本発明 1 及び比較例 1 に係る電池用包装材料を 60 mm （MD 方向） \times 120 mm （TD 方向）の短冊片に裁断し、この短冊片を 2 枚重ねあわせ、対向する 2 辺を 7 mm 巾でヒートシールして一方に開口を有する袋を作成した。このとき、ヒートシールは、面圧 1.0 MPa 、シール温度 190 、シール時間 3.0 秒の条件で行なった。

【0112】

図 6 は本実施例におけるリチウムイオン電池の概略平面図である。外装体折り曲げ部における絶縁性の評価方法としては、図 6 に示すように、四方シールパウチタイプの外装体において、ヒートシール部上の B - B' に折り目ができるように 180° 折り返す場合を TD 方向折りとし、A - A' に折り目ができるように 180° 折り返す場合を MD 方向折りとした。開口部よりリチウムイオン電池本体を封入し、電解液を入れ密封シールした後、TD 方向折り及び MD 方向折りを往復 5 回繰り返した。

【0113】

次に、正極端子 26a を電解液に、負極端子 26b の先端が外装体のアルミニウム箔に達するようにセットし、電圧計 27 により電圧 2.5 V を 5 秒間印加し抵抗値を測定した。本評価法においては、本発明 1 及び比較例 1 に係るサンプルを 6 つ用意し、TD 方向折り及び MD 方向折りについてそれぞれ 3 回評価を行なった。その結果を表 1 に示す。

【0114】

[表 1]

10

20

30

40

50

Unit : MΩ (測定最大値 : 1 0 0 MΩ)

		TD方向折り	MD方向折り
比較例1	1	0.1	∞
	2	4.0	∞
	3	1.3	∞
本発明1	1	∞	∞
	2	∞	∞
	3	∞	∞

10

【0115】

以上、表1から明らかなように、ヒートシール樹脂の配向方向であるMD方向に折り目を入れた場合、ヒートシール樹脂の種類に関係なくクラックが発生することはなかったが、ヒートシール樹脂の配向方向と垂直方向であるTD方向に折り目を入れた場合、未延伸ポリプロピレンフィルムを用いたヒートシール層にクラックが生じ、アルミニウム箔が通電することがわかった。一方、ヒートシール層に韌性に優れたエチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムを用いた場合、クラックは発生せず、外装体の絶縁性が確保されることがわかった。

20

【実施例2】

【0116】

次に実施例2において、多層フィルムからなるヒートシール層において、構成されるフィルムの融点及びメルトインデックスにより経時的に変化するシール強度について評価した。

30

【0117】

まず、アルミニウム(厚さ100μm)の両面に化成処理を施し、一方の化成処理面に、2軸延伸ナイロンフィルム(厚さ25μm)を2液硬化型ポリウレタン系接着剤を介してドライラミネート法により貼り合わせた。次に、他の化成処理面に酸変性PP(厚さ15μm)を溶融押し出しし、2層のエチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムでエチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムを挟んで成る3層共押し出しフィルム(厚さ30μm)を積層し、前記3層共押し出しフィルム層表面にポリプロピレン層を厚さ20μmになるよう溶融押し出しして本発明2に係る電池用包装材料を得た。

【0118】

なお、ヒートシール層を構成する3層共押し出しフィルム及び溶融押し出されたポリプロピレン層の融点Mp及びメルトインデックスMiはそれぞれエチレン・プロピレンランダムコポリマフィルムがMp=143、Mi=1.0g/10min、エチレン・プロピレンブロックコポリマフィルムが、Mp=165、Mi=15g/10min、溶融押し出されたポリプロピレンが、Mp=139、Mi=20g/10minである。従って、本発明2に係る電池用包装材料を構成するヒートシール層は最内層に融点が最も低くメルトインデックスが最も高い溶融押し出されたポリプロピレンが配されている。

40

【0119】

また、上記3層共押し出しフィルムにポリプロピレン層が溶融押し出されていない状態の電池用包装材料を比較例2として用意した。

【0120】

50

また、化成処理層には、フェノール樹脂、フッ化クロム化合物、リン酸からなる処理液をロールコート法により塗布し、皮膜温度が90以上となる条件において焼付けた。また、クロムの塗布量は10mg/m²(乾燥重量)とした。

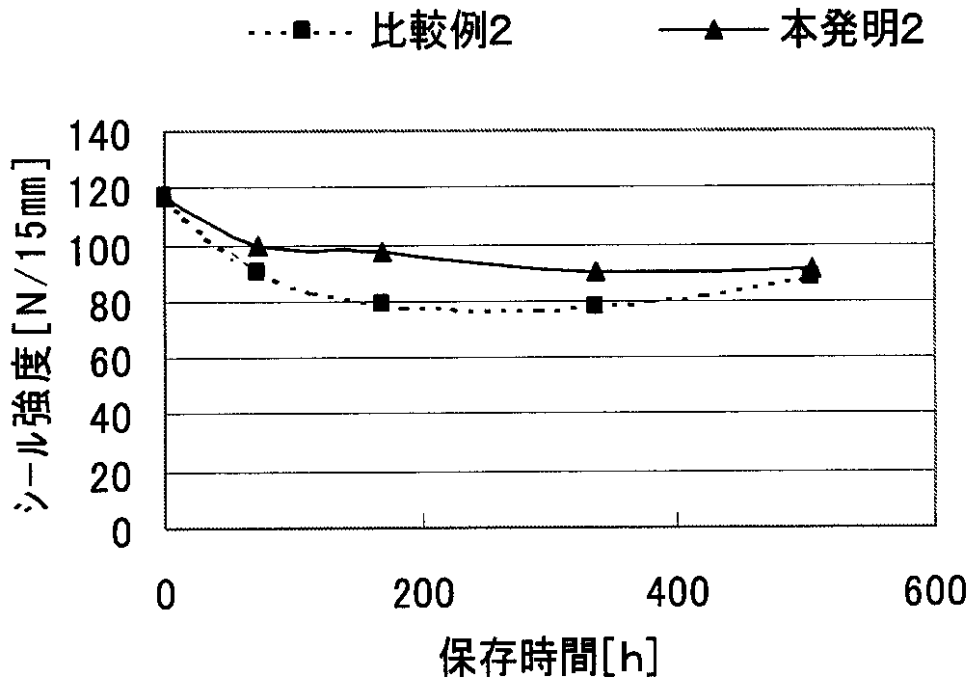
【0121】

次に上記本発明2及び比較例2に係る電池用包装材料を60mm(MD方向)×120mm(TD方向)の短冊片に裁断し、これをTD方向に二つ折りにし、対向する2辺を7mm巾でヒートシールして一方に開口を有する袋を作成し、開口部から3gの電解液〔6フッ化リン酸リチウムを混合液〔エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ジメチルカーボネート=1/1/1(容積比)〕に溶解し、1mol/Lの6フッ化リン酸リチウム溶液としたもの〕を注入し、開口部を7mm巾、シール温度190、面圧1.0MPa、シール時間3.0秒でヒートシールし、60度の恒温槽に0、72、168、336、504時間保存したサンプルの前記開口部におけるヒートシール部を15mm巾の短冊状に切り取り、これを引張り試験機(島津製作所製、AGS-50D(商品名))で300mm/分の速度で引張り、各保存時間におけるシール強度を測定しその結果をグラフ1にまとめた。なお、シール強度の単位はN/15mm巾である。

10

【0122】

[グラフ1]



20

30

【0123】

次に、上記条件でヒートシールした本発明2及び比較例2に係るサンプルのシール部を切断しその断面図を顕微鏡で観察し、その断面写真を図7に示す。図7(a)が比較例2に係る外装体の断面写真であり、図7(b)は本発明1に係る外装体の断面写真である。

40

【0124】

以上、[グラフ1]に示した結果より、本発明2に係る外装体は比較例2に係る外装体と比較して時間が経過しても高いシール強度を維持することがわかった。また、図7の断面写真より、本発明2に係る外装体のシール部近傍は放物面を形成し安定してシールされているのに対し、比較例2に係る外装体のシール部内縁近傍は樹脂溜まりが形成され、これにより、ヒートシール層に切込みが生じていることが確認された。したがって、この樹脂溜まりが比較例2に係る外装体のシール強度が本発明2に係る外装体のシール強度と比較して低い原因の一つであると推測できる。

【産業上の利用可能性】

【0125】

50

本発明は、エネルギー貯蔵用や電気自動車用の電源として好適な、耐久性、安全性の高いリチウムイオン電池等に用いる電池用包装材料に関するものである。

【図面の簡単な説明】

【0126】

【図1】は、本発明の電池用包装材料の層構造を示す概略断面図である。

【図2】は、本発明の電池用包装材料を用いたリチウムイオン電池の金属端子周辺の構造を示す断面拡大図である。

【図3】は、本発明の電池用包装材料を用いたリチウムイオン電池をプラスチックケースに収納した場合の概略斜視図及び断面図である。

【図4】は、ヒートシール時のヒートシール層の流れを示す本発明に係る電池用包装材の断面図である。

【図5】は、本発明の電池用包装材料をエンボス成形する工程を示す概略斜視図である。

【図6】は、本発明の実施例におけるリチウムイオン電池の概略平面図である。

【図7】は、実施例2における外装体の断面写真である。

【図8】は、従来のパウチタイプのリチウムイオン電池を分解して示す概略斜視図である。

【図9】は、従来のエンボスタイプのリチウムイオン電池を分解して示す概略斜視図である。

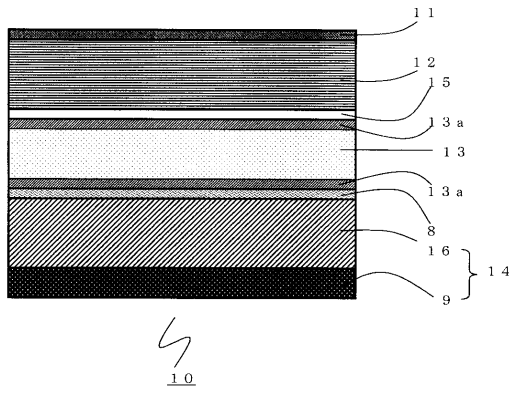
【図10】は、従来のエンボス成形工程を示す概略図である。

【符号の説明】

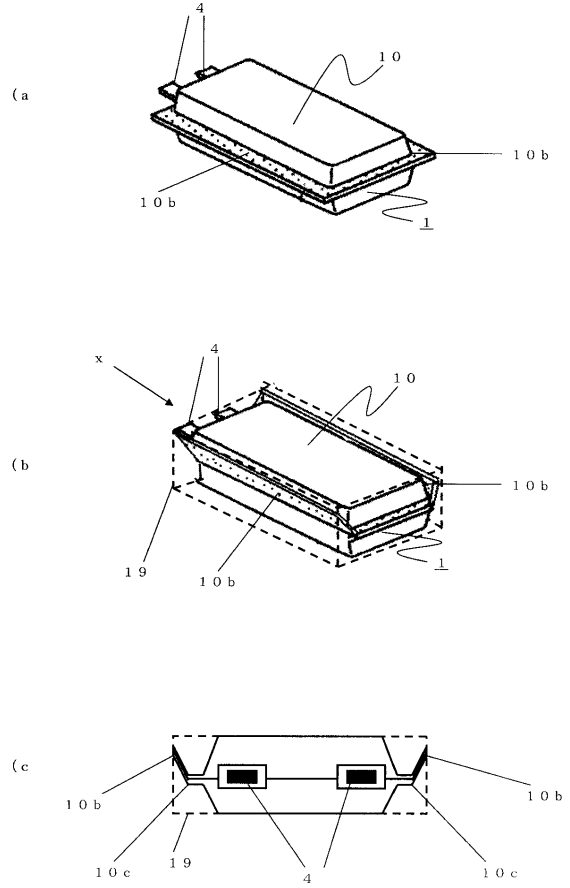
【0127】

1	リチウムイオン電池	
2	リチウムイオン電池本体	
3	セル（蓄電部）	
4	金属端子（タブ）	
7	挟持部分	
8	酸変性ポリオレフィン層	
9	溶融押し出されたプロピレン層	
10	外装体	
10 a	シール部内縁近傍	30
10 b	外装体周縁部	
10 c	折り曲げ部	
12	基材層	
13	金属箔層	
13 a	化成処理層（金属箔層表面）	
14	ヒートシール層	
15	接着層	
16	エチレン・プロピレンランダムコポリマ層	
19	プラスチックケース	
20	プレス成形部	40
21	オス部	
22	メス型	
22 a	側壁部	
23	キャビティー	
24	第2ポリプロピレン層	
25	第1ポリプロピレン層	
25 a	樹脂溜まり	

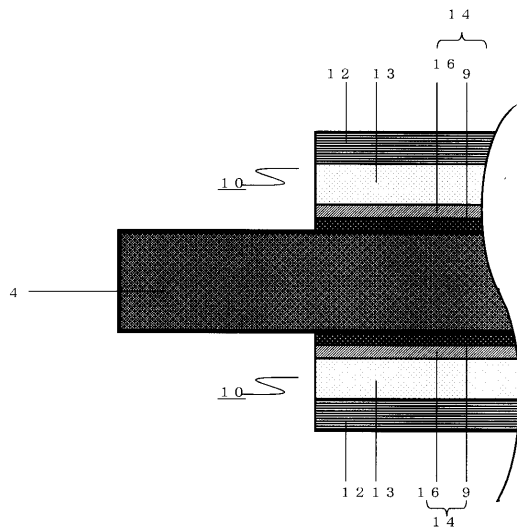
【図1】



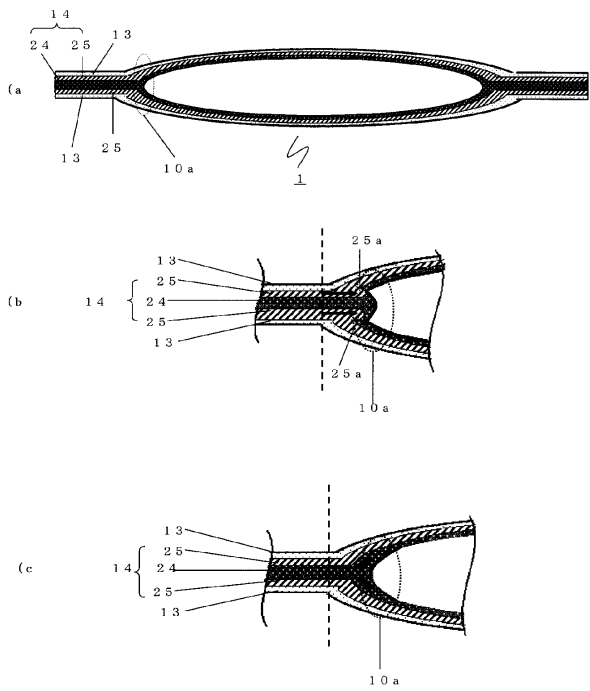
【図2】



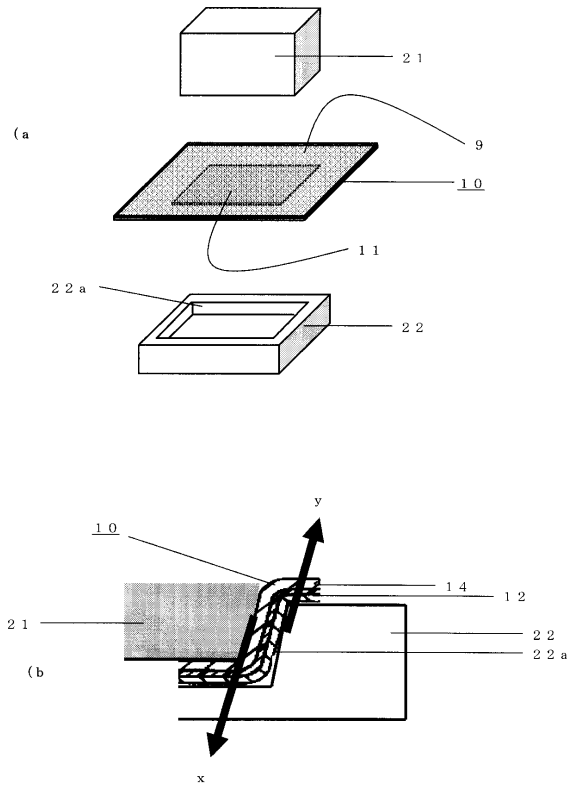
【図3】



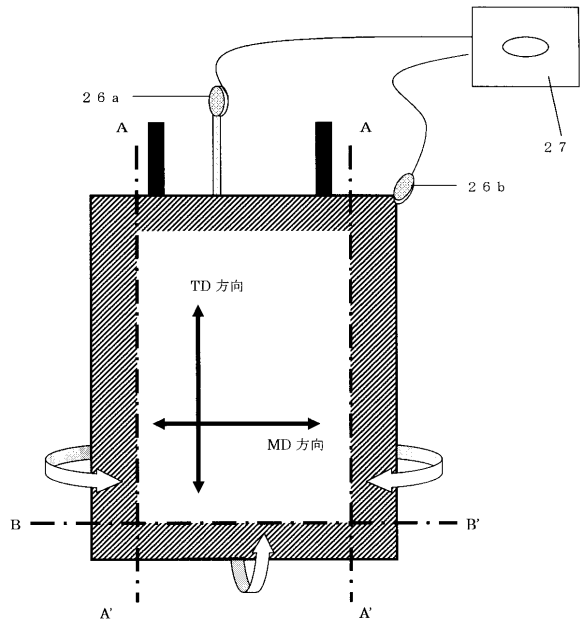
【図4】



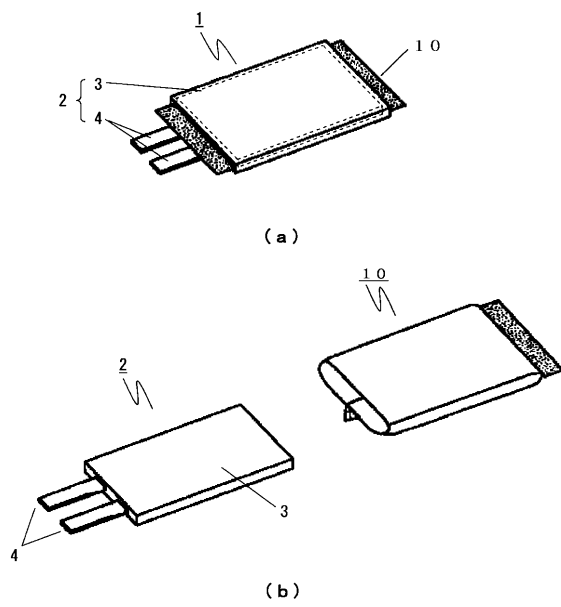
【図5】



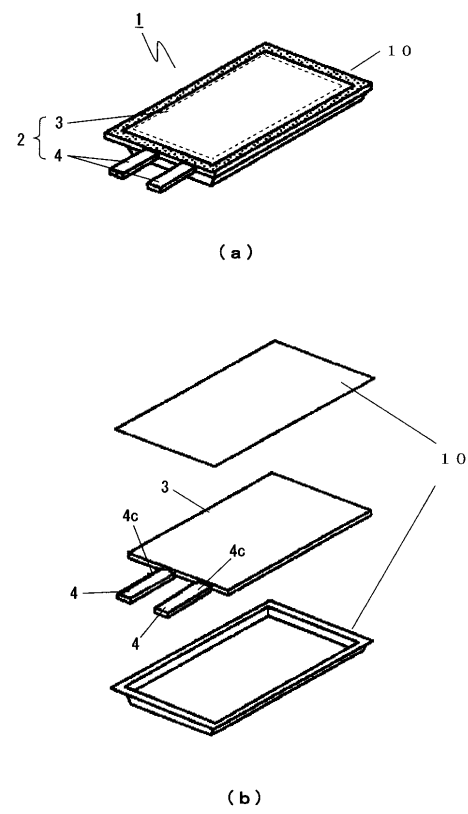
【図6】



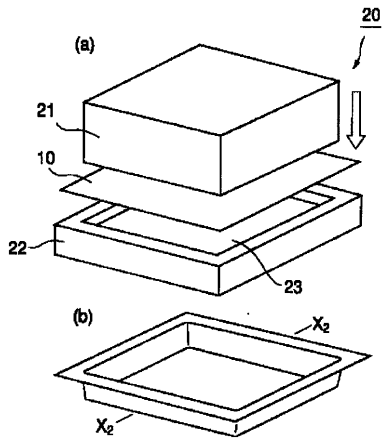
【図8】



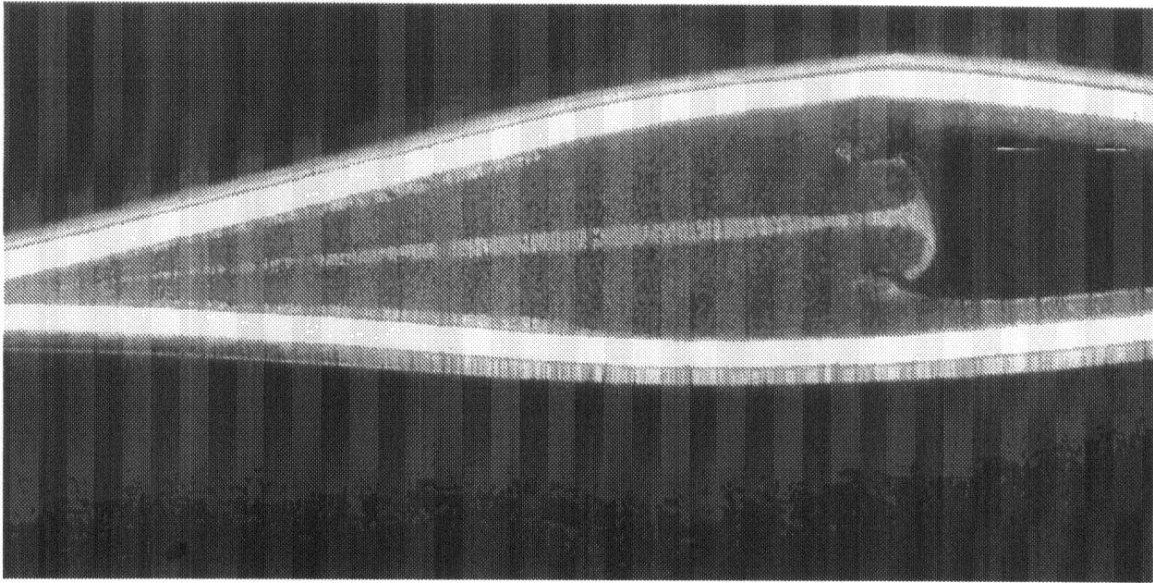
【図9】



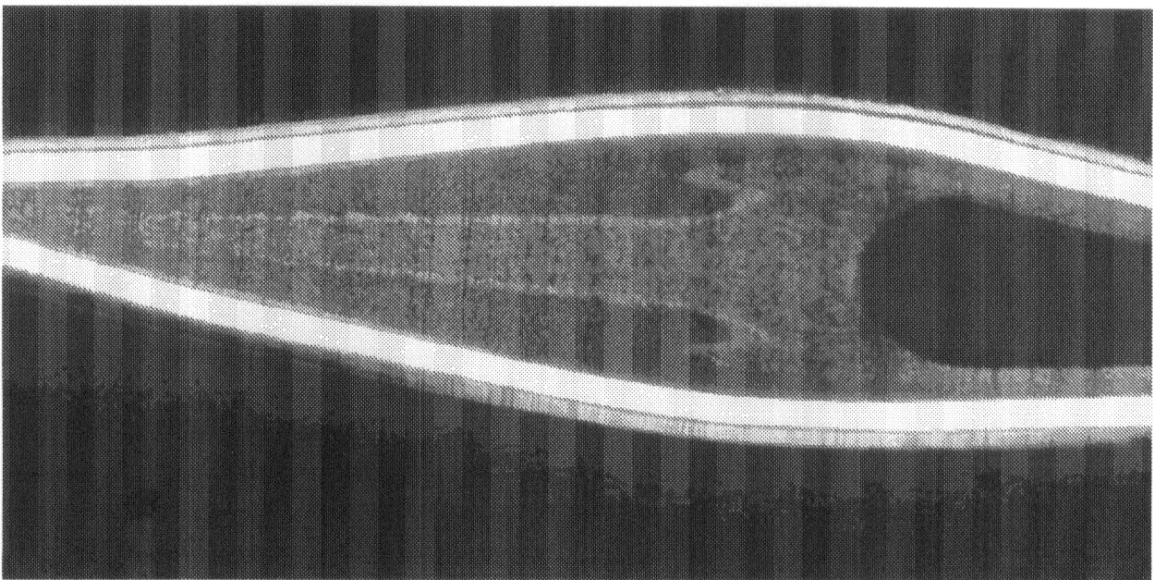
【 図 10 】



【図7】



(a)



(b)

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-216714(JP,A)
特開2002-093385(JP,A)
特開2003-007261(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2/02
B32B 15/085