

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 29 日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/153059 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 2/02 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
B29C 55/12 (2006.01) C08K 5/20 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059742
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 25 日(25.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-063402 2015 年 3 月 25 日(25.03.2015) JP
特願 2015-063403 2015 年 3 月 25 日(25.03.2015) JP
- (71) 出願人: 大日本印刷株式会社(DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 天野 真(AMANO, Makoto); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 山下 力也(YAMASHITA, Rikiya); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田中 順也, 外(TANAKA, Junya et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島 6-2-4 O 中之島インテス 2 1 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CELL PACKAGING MATERIAL AND CELL

(54) 発明の名称: 電池用包装材料及び電池

(57) Abstract: Provided is a cell packaging material in which the substrate layer surface has excellent ink printing characteristics. Cell packaging material comprising a layered article provided with at least a substrate layer, a metal layer, and a heat-fusible resin layer in the stated order, the substrate layer being formed from a polyamide resin containing an ethylene-bis-stearic acid amide and an ethylene-bis-oleic acid amide.

(57) 要約: 基材層表面におけるインキの印刷特性に優れた電池用包装材料を提供する。少なくとも、基材層と、金属層と、熱融着性樹脂層をこの順に備える積層体からなり、前記基材層が、エチレンビスステアリン酸アミドやエチレンビスオレイン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されている、電池用包装材料。



WO 2016/153059 A1

明 細 書

発明の名称：電池用包装材料及び電池

技術分野

[0001] 本発明は、電池用包装材料及び電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、様々なタイプの電池が開発されているが、あらゆる電池において、電極や電解質等の電池素子を封止するために包装材料が不可欠な部材になっている。従来、電池用包装として金属製の包装材料が多用されていたが、近年、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、パソコン、カメラ、携帯電話等の高性能化に伴い、電池には、多様な形状が要求されると共に、薄型化や軽量化が求められている。しかしながら、従来多用されていた金属製の電池用包装材料では、形状の多様化に追従することが困難であり、しかも軽量化にも限界があるという欠点がある。

[0003] そこで、多様な形状に加工が容易で、薄型化や軽量化を実現し得る電池用包装材料として、基材層／接着層／金属層／熱融着性樹脂層が順次積層されたフィルム状の積層体が提案されている（例えば、特許文献1参照）。このようなフィルム状の電池用包装材料では、熱融着性樹脂層同士を対向させて周縁部をヒートシールにて熱溶着させることにより電池素子を封止できるように形成されている。

[0004] 上記のような積層体により形成された種々の包装材料において、基材層の表面にインキを印刷して、バーコード、柄、文字などを形成し、印刷した側の基材層の上に接着剤、金属箔を積層する方法により、包装材料に印字する方法（一般に裏刷りと称される）が広く採用されている。しかしながら、基材層と金属層との間にこのような印刷面が存在すると、基材層と金属層との密着性が低下して、層間においてデラミネーションが生じやすくなる。特に、電池用包装材料が適用される電池には、高い安全性が要求されるため、このような裏刷りによって印字する方法は、電池用包装材料においては敬遠さ

れている。したがって、従来、電池用包装材料にバーコードなどの印字を形成する場合には、一般に、印字が形成されたシールを基材層の表面に貼り付ける方法が採用されている。

[0005] しかしながら、印字が形成されたシールを基材層の表面に貼り付けると、電池用包装材料の厚みや重さが増大する。よって、電池用包装材料に対する近年の更なる薄型化や軽量化の傾向から、電池用包装材料の基材層の表面に直接インキの印刷により印字する方法が検討されている。

[0006] 電池用包装材料の基材層の表面に直接インキを印刷する方法としては、パッド印刷（タンポ印刷とも称される）が知られている。パッド印刷とは、次のような印刷方法である。まず、印刷したいパターンがエッチングされた平板の凹部にインキを流し込む。次に、当該凹部の上からシリコンパッドを押し当てて、シリコンパッドにインキを転移させる。次に、シリコンパッド表面に転移されたインキを印刷対象物に転写して、印刷対象物にインキを塗布する。このようなパッド印刷は、弾性のあるシリコンパッドなどを用いてインキが印刷対象物に転写されるため、成形後の電池用包装材料の表面にも印刷しやすく、電池素子を電池用包装材料で封止した後に、電池に印刷することができるという利点を有する。

[0007] ところで、電池用包装材料の基材層には、ナイロンなどのポリアミド樹脂フィルムが汎用されており、ポリアミド樹脂フィルムには、一般に、撥水剤としてエチレンビスオレイン酸アミドが含まれている。撥水剤を含むことにより、フィルムの製造の際に、熔融樹脂の水に対する濡れ性が調整され、原反フィルムの表面に適度な凹凸（表面粗さ）を形成することができ、原反フィルムの延伸後にもこの凹凸形状が残り、表面の滑り性が調整されたポリアミド樹脂フィルムとすることができる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2008-287971号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ところが、本発明者らが検討したところ、撥水剤としてエチレンビスオレイン酸アミドを含むポリアミド樹脂フィルムを基材層に用いた場合、電池用包装材料に電解液などの電池素子を封入した後のベーキング工程等で熱が加えられることにより、エチレンビスオレイン酸アミドが基材層表面にブリードアウトし、パッド印刷等によって基材層表面にインキを印刷した場合、基材層表面においてインキが弾かれて、インキが定着しにくくなり、インキが形成されない抜け部分が生じ得ることが明らかとなった。特に、パッド印刷によって印刷した場合の印刷適性が不十分になる傾向があることが明らかとなった。

 このような状況下、本発明は、ポリアミド樹脂フィルムによって形成された基材層表面におけるインキの印刷特性に優れた電池用包装材料を提供することを主な目的とする。さらに、本発明は、当該電池用包装材料の製造方法、及び当該電池用包装材料用いた電池を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、少なくとも、基材層と、金属層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体からなる電池用包装材料において、基材層が、エチレンビスステアリン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されていることにより、基材層表面におけるインキの印刷特性を効果的に高めることができることを見出した。本発明の第1の発明は、これらの知見に基づいて、更に検討を重ねることにより完成したものである。

[0011] また、本発明者らは、前記課題を解決すべくさらに鋭意検討を行った。その結果、少なくとも、基材層と、金属層と、熱融着樹脂層とをこの順に備える積層体からなる電池用包装材料において、基材層がエチレンビスオレイン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成し、かつ、当該基材層におけるエチレンビスオレイン酸アミドの含有量を400ppm以下に設定することにより、基材層表面におけるインキの印刷特性を効果的に高めることができる

ことを見出した。本発明の第2の発明は、これらの知見に基づいて、更に検討を重ねることにより完成したものである。

[0012] 即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項1. 少なくとも、基材層と、金属層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体からなり、

前記基材層が、エチレンビスステアリン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されている、電池用包装材料。

項2. 前記電池用包装材料を100℃の恒温槽中に24時間静置した後、210mm×297mmの範囲の前記基材層表面に存在するエチレンビスステアリン酸アミドの量が、30μg以下である、項1に記載の電池用包装材料。

項3. 少なくとも、基材層と、金属層と、シーラント層とをこの順に備える積層体からなり、

前記基材層が、エチレンビスオレイン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されており、

前記基材層におけるエチレンビスオレイン酸アミドの含有量が、400ppm以下である、電池用包装材料。

項4. 前記電池用包装材料を100℃の恒温槽中に24時間静置した後、210mm×297mmの範囲の前記基材層表面に存在するエチレンビスオレイン酸アミドが、380μg以下である、項3に記載の電池用包装材料。

項5. 前記基材層表面の少なくとも一部が、インキ受容面である、項1～4のいずれかに記載の電池用包装材料。

項6. 前記基材層表面の少なくとも一部に、インキから構成される印刷層を備える、項1～4のいずれかに記載の電池用包装材料。

項7. 前記基材層表面のぬれ張力が、32mN/m以上である、項1～6のいずれかに記載の電池用包装材料。

項8. 前記ポリアミド樹脂が、2軸延伸ナイロンである、項1～7のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 9. 前記基材層と前記金属層との間に接着層を備える、項 1～8 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 10. 前記金属層と前記熱融着性樹脂層との間に接着層を備える、項 1～9 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 11. 前記金属層が、アルミニウム箔またはステンレス鋼箔である、項 1～10 のいずれかに記載の電池用包装材料。

項 12. 少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子が、項 1～11 のいずれかに記載の電池用包装材料により形成された包装体中に収容されている、電池。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、基材層表面におけるインキの印刷特性に優れた電池用包装材料を提供することができる。さらに、本発明によれば、当該電池用包装材料を用いた電池を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

[図2]本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

[図3]本発明の電池用包装材料の断面構造の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 第 1 の発明の電池用包装材料は、少なくとも、基材層と、金属層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体からなり、基材層が、エチレンビスステアリン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されていることを特徴とする。以下、第 1 の発明の電池用包装材料、当該電池用包装材料の製造方法、当該電池用包装材料を用いた電池について詳述する。

[0016] 第 2 の発明の電池用包装材料は、少なくとも、基材層と、金属層と、熱融着樹脂層とをこの順に備える積層体からなり、基材層がエチレンビスオレイン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されており、かつ、当該基材層におけるエチレンビスオレイン酸アミドの含有量が 400ppm 以下に設定されていることを特徴とする。以下、第 2 の発明の電池用包装材料、当該電

池用包装材料の製造方法、当該電池用包装材料を用いた電池について詳述する。

[0017] なお、第1の発明及び第2の発明は、基材層1の構成以外の構成については、共通している。

[0018] 1. 電池用包装材料の積層構造

本発明の電池用包装材料は、図1に示すように、少なくとも、基材層1、金属層3、及び熱融着性樹脂層4をこの順に備える積層体からなる。本発明の電池用包装材料において、基材層1が最外層になり、熱融着性樹脂層4は最内層になる。即ち、電池の組み立て時に、電池素子の周縁に位置する熱融着性樹脂層4同士が熱溶着して電池素子を密封することにより、電池素子が封止される。

[0019] 本発明の電池用包装材料は、図2に示すように、基材層1と金属層3との間に、これらの接着性を高める目的で、必要に応じて接着剤層2が設けられていてもよい。また、図3に示すように、金属層3と熱融着性樹脂層4との間に、これらの接着性を高める目的で、必要に応じて接着層5が設けられていてもよい。

[0020] 2. 電池用包装材料を形成する各層の組成

[基材層1]

第1の発明の電池用包装材料において、基材層1は、最外層に位置する層である。第1の発明において、基材層1は、エチレンビスステアリン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されている。

[0021] 一方、第2の発明の電池用包装材料においても、基材層1は、最外層に位置する層である。第2の発明において、基材層1は、基材層1がエチレンビスオレイン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されており、かつ、基材層1におけるエチレンビスオレイン酸アミドの含有量が400ppm以下に設定されている。

[0022] ポリアミド樹脂としては、好ましくはナイロンが挙げられる。ポリアミド樹脂の具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイ

ロン 12、ナイロン 46、ナイロン 6 とナイロン 6, 6 との共重合体等の脂肪族系ポリアミド；テレフタル酸及び／又はイソフタル酸に由来する構成単位を含むナイロン 6 I、ナイロン 6 T、ナイロン 6 I T、ナイロン 6 I 6 T（I はイソフタル酸、T はテレフタル酸を表す）等のヘキサメチレンジアミン－イソフタル酸－テレフタル酸共重合ポリアミド、ポリメタキシリレンアジパミド（MXD 6）等の芳香族を含むポリアミド；ポリアミノメチルシクロヘキシルアジパミド（PACM 6）等の脂環系ポリアミド；さらにラクタム成分や、4, 4'－ジフェニルメタン－ジイソシアネート等のイソシアネート成分を共重合させたポリアミド、共重合ポリアミドとポリエステルやポリアルキレンエーテルグリコールとの共重合体であるポリエステルアミド共重合体やポリエーテルエステルアミド共重合体；これらの共重合体等が挙げられる。これらのポリアミド樹脂は、1 種単独で使用してもよく、また 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0023] 基材層 1 は、1 軸又は 2 軸延伸されたポリアミド樹脂フィルムで形成されていてもよく、また未延伸のポリアミド樹脂フィルムで形成してもよい。延伸ポリアミド樹脂フィルムは延伸性に優れており、成形時の基材層 1 の樹脂割れによる白化の発生を防ぐことができ、基材層 1 の形成素材として好適に使用される。延伸ポリアミド樹脂フィルムの中でも、1 軸又は 2 軸延伸されたポリアミド樹脂フィルム、とりわけ 2 軸延伸されたポリアミド樹脂フィルム（特に、2 軸延伸ナイロン）は、配向結晶化することにより耐熱性が向上しているので、基材層 1 として好適に使用される。

[0024] 第 1 の発明において、ポリアミド樹脂は、エチレンビスステアリン酸アミドを含む。エチレンビスステアリン酸アミドは、基材層 1 を形成するポリアミド樹脂中において、撥水剤として好適に機能する。具体的には、ポリアミド樹脂がエチレンビスステアリン酸アミドを含むことにより、ポリアミド樹脂フィルムの製造の際に、熔融樹脂の水に対する濡れ性が調整され、原反フィルムの表面に適度な凹凸（表面粗さ）を形成することができ、原反フィルムの延伸後にもこの凹凸形状が残り、表面の滑り性が調整されたポリアミド

樹脂フィルムとすることができる。なお、基材層 1 を形成するポリアミド樹脂は、撥水剤として従来汎用されているエチレンビスオレイン酸アミドを含んでいてもよいが、基材層表面の印刷適性を向上させる観点からは、実質的にエチレンビスオレイン酸アミドを含まないことが好ましい。

[0025] 第 1 の発明の基材層 1 を形成するポリアミド樹脂において、エチレンビスステアリン酸アミドの含有量としては、特に制限されないが、好ましくは 1 p p m 以上 6 0 0 p p m 以下程度、より好ましくは 5 0 p p m 以上 5 0 0 p p m 以下程度、さらに好ましくは 1 0 0 p p m 以上 4 0 0 p p m 以下程度が挙げられる。なお、第 1 の発明において、基材層 1 を形成するポリアミド樹脂中のエチレンビスステアリン酸アミドの含有量は、ポリアミド樹脂の内部及び表面に存在するエチレンビスステアリン酸アミドの合計量である。電池用包装材料の基材層 1 を構成するポリアミド樹脂中のエチレンビスステアリン酸アミドの含有量は、電池用包装材料から基材層 1 を剥がし、基材層 1 をヘキサフルオロイソプロピルアルコールに溶解させた後、ジメチルエタンを加えて溶媒沈殿させ、樹脂成分を分離させてエチレンビスオレイン酸アミドの抽出溶液を作製し、当該抽出溶液を G C - M S 分析することにより定量することができる。

[0026] また、第 1 の発明の電池用包装材料においては、電池用包装材料を 1 0 0 °C の恒温槽中に 2 4 時間静置した後、2 1 0 m m × 2 9 7 m m の範囲（A 4 サイズ）の前記基材層表面に存在するエチレンビスステアリン酸アミドの量が、3 0 μ g 以下であることが好ましい。電池用包装材料を 1 0 0 °C の恒温槽中に 2 4 時間静置するのは、電池セルの製造時におけるベーキング工程を模した処理であり、当該処理によって基材層 1 表面にブリードアウトするエチレンビスステアリン酸アミドの量を 3 0 μ g / A 4 サイズ以下にすることにより、基材層 1 の表面においてインキが弾かれにくく、印刷適性がより一層優れた電池用包装材料とすることができる。エチレンビスステアリン酸アミドは、エチレンビスオレイン酸アミドに比して、加熱によるブリードアウトが生じにくいため、例えば、ポリアミド樹脂中のエチレンビスステアリン

酸アミドの含有量が上記のような範囲にある場合、上記のベーキング処理によって基材層1表面にブリードアウトするエチレンビスステアリン酸アミドの量を好適に $30\mu\text{g}/\text{A4}$ サイズ以下とすることができる。なお、電池用包装材料における当該エチレンビスステアリン酸アミド量は、具体的には、後述の実施例に記載の方法により測定した値である。

[0027] 第2の発明において、ポリアミド樹脂は、エチレンビスオレイン酸アミドを含む。また、ポリアミド樹脂におけるエチレンビスオレイン酸アミドの含有量は、 400ppm 以下である。エチレンビスオレイン酸アミドは、基材層1を形成するポリアミド樹脂中において、撥水剤として好適に機能する。具体的には、ポリアミド樹脂が 400ppm 以下のエチレンビスオレイン酸アミドを含むことにより、ポリアミド樹脂フィルムの製造の際に、熔融樹脂の水に対する濡れ性が調整され、原反フィルムの表面に適度な凹凸（表面粗さ）を形成することができ、原反フィルムの延伸後にもこの凹凸形状が残り、表面の滑り性が調整されたポリアミド樹脂フィルムとすることができる。

[0028] 第2の発明の基材層1を形成するポリアミド樹脂において、エチレンビスオレイン酸アミドの含有量としては、特に制限されないが、好ましくは 1ppm 以上 400ppm 以下程度、より好ましくは 50ppm 以上 350ppm 以下程度、さらに好ましくは 100ppm 以上 300ppm 以下程度が挙げられる。なお、第2の発明において、基材層1を形成するポリアミド樹脂中のエチレンビスオレイン酸アミドの含有量は、ポリアミド樹脂の内部及び表面に存在するエチレンビスオレイン酸アミドの合計量である。また、電池用包装材料の基材層1を構成するポリアミド樹脂中のエチレンビスオレイン酸アミドの含有量は、電池用包装材料から基材層1を剥がし、基材層1をヘキサフルオロイソプロピルアルコールに溶解させた後、ジメチルエタンを加えて溶媒沈殿させ、樹脂成分を分離させてエチレンビスオレイン酸アミドの抽出溶液を作製し、当該抽出溶液をGC-MS分析することにより定量することができる。

[0029] また、第2の発明の電池用包装材料においては、電池用包装材料を 100

℃の恒温槽中に24時間静置した後、210mm×297mmの範囲（A4サイズ）の前記基材層表面に存在するエチレンビスオレイン酸アミドの量が、380 μ g以下であることが好ましい。電池用包装材料を100℃の恒温槽中に24時間静置するのは、電池セルの製造時におけるベーキング工程を模した処理であり、当該処理によって基材層1表面にブリードアウトするエチレンビスオレイン酸アミドの量を380 μ g/A4サイズ以下にすることにより、基材層1の表面においてインキが弾かれにくく、印刷適性がより一層優れた電池用包装材料とすることができる。なお、第2の発明の電池用包装材料における当該エチレンビスオレイン酸アミド量は、具体的には、後述の実施例に記載の方法により測定した値である。

[0030] 本発明（第1及び第2の発明）において、基材層1は、耐ピンホール性及び電池の包装体とした時の絶縁性を向上させるために、ポリアミド樹脂とは異なる樹脂と、ポリアミド樹脂とを積層化することも可能である。例えば、ポリエステルフィルムとナイロンフィルムとを積層させた多層構造や、2軸延伸ポリエステルと2軸延伸ナイロンとを積層させた多層構造等が挙げられる。なお、本発明において、基材層1を多層構造にする場合、最表面側（金属層3とは反対側）にポリアミド樹脂を配置する。また、基材層1を多層構造にする場合、各樹脂フィルムは接着剤を介して接着してもよく、接着剤を介さず直接積層させてもよい。接着剤を介さず接着させる場合には、例えば、共押出し法、サンドラミ法、サーマルラミネート法等の熱熔融状態で接着させる方法が挙げられる。また、接着剤を介して接着させる場合、使用する接着剤は、2液硬化型接着剤であってもよく、また1液硬化型接着剤であってもよい。更に、接着剤の接着機構についても、特に制限されず、化学反応型、溶剤揮発型、熱熔融型、熱圧型、UVやEBなどの電子線硬化型等のいずれであってもよい。接着剤の成分としてポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール樹脂系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、アミノ樹脂、ゴ

ム、シリコン系樹脂が挙げられる。

[0031] 第1の発明の電池用包装材料においては、基材層1の表面のぬれ張力が、 32 mN/m 以上であることが好ましい。基材層1の表面のぬれ張力が 32 mN/m 以上であることにより、基材層1の表面においてインキが弾かれにくく、印刷適性をより一層向上することができる。特に、基材層表面に滑剤を存在させて成形性を高めた電池用包装材料に対して、パッド印刷によってインキを印刷すると、基材層1の表面でインキが弾かれ、印刷不良が生じる場合があるが、このような場合においても、基材層1がエチレンビスステアリン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されており、かつ、基材層1の表面のぬれ張力が、 32 mN/m 以上であると、インキが弾かれにくく、パッド印刷によって基材層表面に印字などが形成される電池用包装材料として、特に好適である。このように、本発明においては、基材層1表面の少なくとも一部がインキ受容面となり得る。

[0032] 第2の発明の電池用包装材料においては、基材層1の表面のぬれ張力が、 32 mN/m 以上であることが好ましい。基材層1の表面のぬれ張力が 32 mN/m 以上であることにより、基材層1の表面においてインキが弾かれにくく、印刷適性をより一層向上することができる。特に、基材層表面に滑剤を存在させて成形性を高めた電池用包装材料に対して、パッド印刷によってインキを印刷すると、基材層1の表面でインキが弾かれ、印刷不良が生じる場合があるが、このような場合においても、基材層1が所定量以下のエチレンビスオレイン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されており、かつ、基材層1の表面のぬれ張力が、 32 mN/m 以上であると、インキが弾かれにくく、パッド印刷によって基材層表面に印字などが形成される電池用包装材料として、特に好適である。

[0033] 第1及び第2の発明の電池用包装材料において、基材層1の表面のぬれ張力としては、成形性を高めつつ、印刷適性を向上させる観点からは、より好ましくは 32 mN/m 以上 50 mN/m 以下程度、さらに好ましくは 35 mN/m 以上 45 mN/m 以下程度が挙げられる。

[0034] なお、第1及び第2の発明において、電池用包装材料のぬれ張力は、JIS K 6768 : 1999の規定に準拠した方法により測定される値であり、具体的な方法は、実施例に記載の通りである。

[0035] 第1及び第2の発明において、基材層1の厚さとしては、例えば、10 μ m以上50 μ m以下程度、好ましくは12 μ m以上30 μ m以下程度が挙げられる。

[0036] 第1及び第2の発明の電池用包装材料においては、基材層1の表面の少なくとも一部にインキを好適に印刷することができる。すなわち、本発明において、基材層1の表面にインキが印刷された電池用包装材料は、基材層1の表面に印刷されたインキ（インキの硬化物、乾燥物など）が露出している。印刷されたインキは、例えば、バーコード、柄、文字などの印字を形成することができる。印刷に用いるインキとしては、特に制限されず、公知のものを使用することができ、例えば、紫外線などを照射することにより硬化する光硬化性インキなどを用いることができる。

[0037] [接着剤層2]

本発明の電池用包装材料において、接着剤層2は、基材層1と金属層3とを接着させるために、必要に応じて設けられる層である。

[0038] 接着剤層2は、基材層1と金属層3とを接着可能である接着剤によって形成される。接着剤層2の形成に使用される接着剤は、2液硬化型接着剤であってもよく、また1液硬化型接着剤であってもよい。更に、接着剤層2の形成に使用される接着剤の接着機構についても、特に制限されず、化学反応型、溶剤揮発型、熱溶融型、熱圧型等のいずれであってもよい。

[0039] 接着剤層2の形成に使用できる接着剤の樹脂成分としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリカーボネート、共重合ポリエステル等のポリエステル系樹脂；ポリエーテル系接着剤；ポリウレタン系接着剤；エポキシ系樹脂；フェノール樹脂系樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ポリアミド等のポ

リアミド系樹脂；ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィン、金属変性ポリオレフィン等のポリオレフィン系樹脂；ポリ酢酸ビニル系樹脂；セルロース系接着剤；（メタ）アクリル系樹脂；ポリイミド系樹脂；尿素樹脂、メラミン樹脂等のアミノ樹脂；クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレンーブタジエンゴム等のゴム；シリコン系樹脂；フッ化エチレンプロピレン共重合体等が挙げられる。これらの接着剤成分は１種単独で使用してもよく、また２種以上を組み合わせ使用してもよい。２種以上の接着剤成分の組み合わせ態様については、特に制限されないが、例えば、その接着剤成分として、ポリアミドと酸変性ポリオレフィンとの混合樹脂、ポリアミドと金属変性ポリオレフィンとの混合樹脂、ポリアミドとポリエステル、ポリエステルと酸変性ポリオレフィンとの混合樹脂、ポリエステルと金属変性ポリオレフィンとの混合樹脂等が挙げられる。これらの中でも、展延性、高湿度条件下における耐久性や応変抑制作用、ヒートシール時の熱劣化抑制作用等が優れ、基材層１と金属層３との間のラミネーション強度の低下を抑えてデラミネーションの発生を効果的に抑制するという観点から、好ましくはポリウレタン系２液硬化型接着剤；ポリアミド、ポリエステル、又はこれらと変性ポリオレフィンとのブレンド樹脂が挙げられる。

[0040] また、接着剤層２は異なる接着剤成分で多層化してもよい。接着剤層２を異なる接着剤成分で多層化する場合、基材層１と金属層３とのラミネーション強度を向上させるという観点から、基材層１側に配される接着剤成分を基材層１との接着性に優れる樹脂を選択し、金属層３側に配される接着剤成分を金属層３との接着性に優れる接着剤成分を選択することが好ましい。接着剤層２は異なる接着剤成分で多層化する場合、具体的には、金属層３側に配置される接着剤成分としては、好ましくは、酸変性ポリオレフィン、金属変性ポリオレフィン、ポリエステルと酸変性ポリオレフィンとの混合樹脂、共重合ポリエステルを含む樹脂等が挙げられる。

[0041] 接着剤層２の厚さについては、例えば、２μm以上５０μm以下程度、好ましくは３μm以上２５μm以下程度が挙げられる。

[0042] [金属層 3]

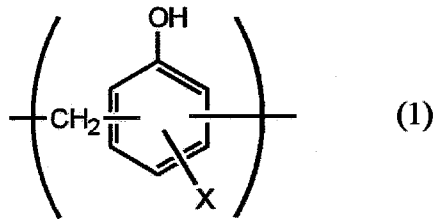
本発明の電池用包装材料において、金属層 3 は、包装材料の強度向上の他、電池内部に水蒸気、酸素、光等が侵入するのを防止するためのバリア層として機能する層である。金属層 3 を形成する金属としては、具体的には、アルミニウム（アルミニウム合金）、ステンレス、チタン等の金属箔が挙げられる。これらの中でも、アルミニウムまたはステンレス鋼が好適に使用される。包装材料の製造時にしわやピンホールを防止するために、本発明において金属層 3 として、軟質アルミニウム、例えば、焼きなまし処理済みのアルミニウム（J I S A 8 0 2 1 P - O）又は（J I S A 8 0 7 9 P - O）等を用いることが好ましい。

[0043] 金属層 3 の厚さについては、例えば、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度が挙げられる。

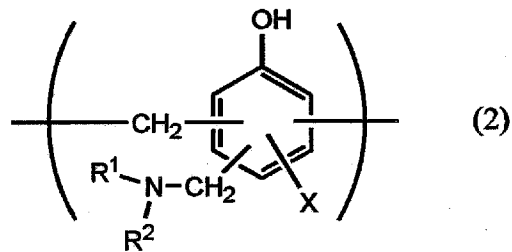
[0044] また、金属層 3 は、接着の安定化、溶解や腐食の防止等のために、少なくとも一方の面、好ましくは少なくとも熱融着性樹脂層 4 側の面、更に好ましくは両面が化成処理されていることが好ましい。ここで、化成処理とは、金属層 3 の表面に耐酸性皮膜を形成する処理である。化成処理は、例えば、硝酸クロム、フッ化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、蔞酸クロム、重リン酸クロム、クロム酸アセチルアセテート、塩化クロム、硫酸カリウムクロム等のクロム酸化合物を用いたクロム酸クロメート処理；リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム、ポリリン酸等のリン酸化合物を用いたリン酸クロメート処理；下記一般式（1）から（4）で表される繰り返し単位からなるアミノ化フェノール重合体を用いたクロメート処理等が挙げられる。なお、当該アミノ化フェノール重合体において、下記一般式（1）から（4）で表される繰り返し単位は、1 種類単独で含まれていてもよいし、2 種類以上の任意の組み合わせであってもよい。

[0045]

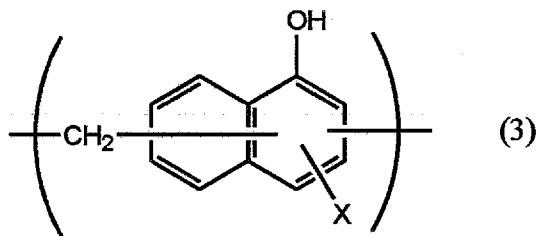
[化1]



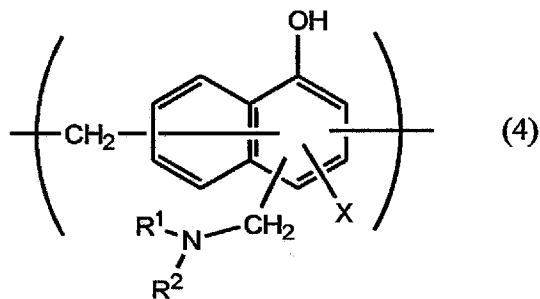
[0046] [化2]



[0047] [化3]



[0048] [化4]



[0049] 一般式(1)から(4)中、Xは水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリル基又はベンジル基を示す。また、R¹及びR²は、同一又は異なって、ヒドロキシル基、アルキル基、又はヒドロキシアルキル基を示す。一般式(1)から(4)において、X、R¹、R²で示されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプ

ロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1から4の直鎖又は分枝鎖状アルキル基が挙げられる。また、X、R¹、R²で示されるヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシ基が1個置換された炭素数1から4の直鎖又は分枝鎖状アルキル基が挙げられる。一般式(1)から(4)において、Xは、水素原子、ヒドロキシル基、及び、ヒドロキシアルキル基のいずれかであることが好ましい。一般式(1)から(4)で表される繰り返し単位からなるアミノ化フェノール重合体の数平均分子量は、例えば、約500以上約100万以下、好ましくは約1000以上約2万以下が挙げられる。

[0050] また、金属層3に耐食性を付与する化成処理方法として、リン酸中に、酸化アルミ、酸化チタン、酸化セリウム、酸化スズ等の金属酸化物や硫酸バリウムの微粒子を分散させたものをコーティングし、150℃以上で焼付け処理を行うことにより、金属層3の表面に耐食処理層を形成する方法が挙げられる。また、耐食処理層の上には、カチオン性ポリマーを架橋剤で架橋させた樹脂層を形成してもよい。ここで、カチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンとカルボン酸を有するポリマーからなるイオン高分子錯体、アクリル主骨格に1級アミンをグラフトさせた1級アミングラフトアクリル樹脂、ポリアリルアミンまたはその誘導体、アミノフェノール等が挙げられる。これらのカチオン性ポリマーは1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。また、架橋剤としては、例えば、イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシル基、及びオキサゾリン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物、シランカップリング剤等が挙げられる。これらの架橋剤は1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0051] これらの化成処理は、1種の化成処理を単独で行ってもよく、2種以上の

化成処理を組み合わせてもよい。更に、これらの化成処理は、1種の化合物を単独で使用して行ってもよく、また2種以上の化合物を組み合わせ使用して行ってもよい。これらの中でも、好ましくはクロム酸クロメート処理、更に好ましくはクロム酸化合物、リン酸化合物、及びアミノ化フェノール重合体を組み合わせたクロメート処理が挙げられる。

[0052] 化成処理において金属層3の表面に形成させる耐酸性皮膜の量については、特に制限されないが、例えばクロム酸化合物、リン酸化合物、及びアミノ化フェノール重合体を組み合わせクロメート処理を行う場合であれば、金属層3の表面1 m²当たり、クロム酸化合物がクロム換算で約0.5 mg以上約50 mg以下、好ましくは約1.0 mg以上約40 mg以下、リン化合物がリン換算で約0.5 mg以上約50 mg以下、好ましくは約1.0 mg以上約40 mg以下、及びアミノ化フェノール重合体が約1 mg以上約200 mg以下、好ましくは約5.0 mg以上150 mg以下の割合で含有されていることが望ましい。

[0053] 化成処理は、耐酸性皮膜の形成に使用する化合物を含む溶液を、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、浸漬法等によって、金属層3の表面に塗布した後に、金属層3の温度が70℃以上200℃以下程度になるように加熱することにより行われる。また、金属層3に化成処理を施す前に、予め金属層3を、アルカリ浸漬法、電解洗浄法、酸洗浄法、電解酸洗浄法等による脱脂処理に供してもよい。このように脱脂処理を行うことにより、金属層3の表面の化成処理を一層効率的に行うことが可能になる。

[0054] [熱融着性樹脂層4]

本発明の電池用包装材料において、熱融着性樹脂層4は、最内層に該当し、電池の組み立て時に熱融着性樹脂層同士が熱溶着して電池素子を密封する層である。

[0055] 熱融着性樹脂層4に使用される樹脂成分については、熱溶着可能であることを限度として特に制限されないが、例えば、ポリオレフィン、環状ポリオレフィン、カルボン酸変性ポリオレフィン、カルボン酸変性環状ポリオレフ

インが挙げられる。

[0056] 前記ポリオレフィンとしては、具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等のポリエチレン；ホモポリプロピレン、ポリプロピレンのブロックコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのブロックコポリマー）、ポリプロピレンのランダムコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー）等のポリプロピレン；エチレン－ブテン－プロピレンのターポリマー；等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。

[0057] 前記環状ポリオレフィンは、オレフィンと環状モノマーとの共重合体であり、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーであるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、4－メチル－1－ペンテン、スチレン、ブタジエン、イソプレン、等が挙げられる。また、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーである環状モノマーとしては、例えば、ノルボルネン等の環状アルケン；具体的には、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくは環状アルケン、更に好ましくはノルボルネンが挙げられる。

[0058] 前記カルボン酸変性ポリオレフィンとは、前記ポリオレフィンをカルボン酸でブロック重合又はグラフト重合することにより変性したポリマーである。変性に使用されるカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。

[0059] 前記カルボン酸変性環状ポリオレフィンとは、環状ポリオレフィンを構成するモノマーの一部を、 α 、 β －不飽和カルボン酸又はその無水物に代えて共重合することにより、或いは環状ポリオレフィンに対して α 、 β －不飽和カルボン酸又はその無水物をブロック重合又はグラフト重合することにより得られるポリマーである。カルボン酸変性される環状ポリオレフィンについ

ては、前記と同様である。また、変性に使用されるカルボン酸としては、前記酸変性シクロオレフィンコポリマーの変性に使用されるものと同様である。

[0060] これらの樹脂成分の中でも、好ましくはカルボン酸変性ポリオレフィン；更に好ましくはカルボン酸変性ポリプロピレンが挙げられる。

[0061] 熱融着性樹脂層 4 は、1 種の樹脂成分単独で形成してもよく、また 2 種以上の樹脂成分を組み合わせたブレンドポリマーにより形成してもよい。更に、熱融着性樹脂層 4 は、1 層のみで成されていてもよいが、同一又は異なる樹脂成分によって 2 層以上で形成されていてもよい。

[0062] 本発明の電池用包装材料において、熱融着性樹脂層 4 は滑剤を含んでいてもよい。滑剤の種類としては、特に制限されず、例えば、上記の〔基材層 1〕の項目で例示したものが挙げられる。熱融着性樹脂層 4 が滑剤を含む場合、その含有量は、適宜選択すればよいが、好ましくは 700 ppm 以上 1200 ppm 以下程度、より好ましくは 800 ppm 以上 1100 ppm 以下程度が挙げられる。なお、本発明において、熱融着性樹脂層 4 における滑剤の含有量は、熱融着性樹脂層 4 の内部に存在する滑剤と、熱融着性樹脂層 4 の表面に存在する滑剤との合計量である。

[0063] また、熱融着性樹脂層 4 の厚さとしては、適宜選定することができるが、10 μ m 以上 100 μ m 以下程度、好ましくは 15 μ m 以上 50 μ m 以下程度が挙げられる。

[0064] 〔接着層 5〕

本発明の電池用包装材料において、接着層 5 は、金属層 3 と熱融着性樹脂層 4 を強固に接着させるために、これらの間に必要に応じて設けられる層である。

[0065] 接着層 5 は、金属層 3 と熱融着性樹脂層 4 とを接着可能である接着剤によって形成される。接着層 5 の形成に使用される接着剤について、その接着機構、接着剤成分の種類等は、前記接着剤層 2 の場合と同様である。接着層 5 に使用される接着剤成分として、好ましくはポリオレフィン系樹脂、更に好

ましくはカルボン酸変性ポリオレフィン、特に好ましくはカルボン酸変性ポリプロピレンが挙げられる。

[0066] 接着層 5 の厚さについては、例えば、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が挙げられる。

[0067] 3. 電池用包装材料の製造方法

本発明の電池用包装材料の製造方法については、所定の組成の各層を積層させた積層体を得られる限り、特に制限されないが、例えば、以下の方法が例示される。

[0068] まず、基材層 1、接着剤層 2、金属層 3 をこの順に備える積層体（以下、「積層体 A」と表記することもある）を形成する。積層体 A の形成は、具体的には、基材層 1 上又は必要に応じて表面が化成処理された金属層 3 に接着剤層 2 の形成に使用される接着剤を、押出し法、グラビアコート法、ロールコート法等の塗布方法で塗布・乾燥した後に、当該金属層 3 又は基材層 1 を積層させて接着剤層 2 を硬化させるドライラミネート法によって行うことができる。

[0069] 次いで、積層体 A の金属層 3 上に、熱融着性樹脂層 4 を積層させる。金属層 3 上に熱融着性樹脂層 4 を直接積層させる場合には、積層体 A の金属層 3 上に、熱融着性樹脂層 4 を構成する樹脂成分をグラビアコート法、ロールコート法等の方法により塗布すればよい。また、金属層 3 と熱融着性樹脂層 4 の間に接着層 5 を設ける場合には、例えば、(1)積層体 A の金属層 3 上に、接着層 5 及び熱融着性樹脂層 4 を共押出しすることにより積層する方法（共押出しラミネーション法）、(2)別途、接着層 5 と熱融着性樹脂層 4 が積層した積層体を形成し、これを積層体 A の金属層 3 上にサーマルラミネーション法により積層する方法、(3)積層体 A の金属層 3 上に、接着層 5 を形成させるための接着剤を押出し法や溶液コーティングした高温で乾燥さらには焼き付ける方法等により積層させ、この接着層 5 上に予めシート状に製膜した熱融着性樹脂層 4 をサーマルラミネーション法により積層する方法、(4)積層体 A の金属層 3 と、予めシート状に製膜した熱融着性樹脂層 4 との間に、溶融させ

た接着層 5 を流し込みながら、接着層 5 を介して積層体 A と熱融着性樹脂層 4 を貼り合せる方法（サンドイッチラミネート法）等が挙げられる。なお、接着剤層 2 及び必要に応じて設けられる接着層 5 の接着性を強固にするために、更に、熱ロール接触式、熱風式、近又は遠赤外線式等の加熱処理に供してもよい。このような加熱処理の条件としては、例えば 150℃以上 250℃以下で 1 分間以上 5 分間以下が挙げられる。

[0070] 本発明の電池用包装材料において、積層体を構成する各層は、必要に応じて、製膜性、積層化加工、最終製品 2 次加工（パウチ化、エンボス成形）適性等を向上又は安定化するために、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理を施していてもよい。

[0071] また、第 1 の発明において、電池用包装材料の表面にインキを印刷する場合、印刷方法としては、特に制限されないが、成型後の電池用包装材料に印刷を行う場合には、パッド印刷が好ましい。本発明の製造方法によって得られる電池用包装材料は、基材層がエチレンビスステアリン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されているため、インキが弾かれ難く、パッド印刷によっても、好適にインキの印刷を行うことができる。従って、基材層 1 の表面の少なくとも一部に、例えば、バーコード、柄、文字などの印字を好適に形成することができる。印刷に用いられるインキとしては、上記の通りである。

[0072] また、第 2 の発明において、電池用包装材料の表面にインキを印刷する場合、印刷方法としては、特に制限されないが、成型後の電池用包装材料に印刷を行う場合には、パッド印刷が好ましい。第 2 の発明の製造方法によって得られる電池用包装材料は、基材層がエチレンビスオレイン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されており、かつ、基材層におけるエチレンビスオレイン酸アミドの含有量が、400ppm以下であるため、インキが弾かれ難く、パッド印刷によっても、好適にインキの印刷を行うことができる。従って、基材層 1 の表面の少なくとも一部に、例えば、バーコード、柄、文字などの印字を好適に形成することができる。印刷に用いられるインキとして

は、上記の通りである。

[0073] 4. 電池用包装材料の用途

本発明の電池用包装材料は、正極、負極、電解質等の電池素子を密封して収容するための包装材料として使用される。

[0074] 具体的には、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子を、本発明の電池用包装材料で、前記正極及び負極の各々に接続された金属端子が外側に突出させた状態で、電池素子の周縁にフランジ部（熱融着性樹脂層同士が接触する領域）が形成できるようにして被覆し、前記フランジ部の熱融着性樹脂層同士をヒートシールして密封させることによって、電池用包装材料を使用した電池が提供される。なお、本発明の電池用包装材料を用いて電池素子を収容する場合、本発明の電池用包装材料のシーラント部分が内側（電池素子と接する面）になるようにして用いられる。

[0075] 本発明の電池には、上記本発明の電池用包装材料が用いられているため、電池用包装材料が成型され、電池素子が封止された後の電池の表面に好適にインキを印刷することができる。すなわち、本発明の電池は、電池用包装材料の基材層がエチレンビスステアリン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されているため、通常、インキが弾かれやすいパッド印刷によっても、好適にインキの印刷を行うことができ、電池の表面の少なくとも一部に、例えば、バーコード、柄、文字などの印字を好適に形成することができる。

[0076] 本発明の電池用包装材料は、一次電池、二次電池のいずれに使用してもよいが、好ましくは二次電池である。本発明の電池用包装材料が適用される二次電池の種類については、特に制限されず、例えば、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、鉛蓄電池、ニッケル・水素蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・鉄蓄電池、ニッケル・亜鉛蓄電池、酸化銀・亜鉛蓄電池、金属空気電池、多価カチオン電池、コンデンサー、キャパシター等が挙げられる。これらの二次電池の中でも、本発明の電池用包装材料の好適な適用対象として、リチウムイオン電池及びリチウムイオンポリマー電池が挙げられる。

実施例

[0077] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し本発明は実施例に限定されるものではない。

[0078] 実施例 1 A－5 A 及び比較例 1 A

＜電池用包装材料の製造＞

基材層 1 / 接着剤層 2 / 金属層 3 をこの順に備える積層体に対して、共押出法で接着層 5 及び熱融着性樹脂層 4 を積層させることにより、基材層 1 / 接着剤層 2 / 金属層 3 / 接着層 5 / 熱融着性樹脂層 4 をこの順に備える積層体からなる電池用包装材料を製造した。電池用包装材料の具体的な製造条件は、以下に示す通りである。

[0079] 実施例 1 A－5 A 及び比較例 1 A においては、それぞれ、基材層 1 を構成する 2 軸延伸ナイロンフィルム（厚み $15\ \mu\text{m}$ ）及び金属層 2 を構成するアルミニウム箔（アルミニウム合金）またはステンレス鋼箔（それぞれ $35\ \mu\text{m}$ ）を用いた。基材層 1 を構成する 2 軸延伸ナイロンフィルムには、それぞれ、撥水剤として、表 1 A に記載の含有量のエチレンビスステアリン酸アミドまたはエチレンビスオレイン酸アミドが配合してある。また、アルミニウム箔及びステンレス鋼箔は、フェノール樹脂、フッ化クロム化合物（三価）、及びリン酸からなる処理液をクロムの塗布量が $10\ \text{mg}/\text{m}^2$ （乾燥重量）となるように、ロールコート法により金属層の両面に塗布し、皮膜温度が 180°C 以上となる条件で 20 秒間焼付けすることにより化成処理した。

[0080] まず、基材層 1 / 接着剤層 2 / 金属層 3 をこの順に備える積層体を作製した。具体的には、基材層 1 の一方面（コロナ処理面）に、ポリエステル系の主剤とイソシアネート系硬化剤の 2 液型ウレタン接着剤からなる接着剤層 2 を $3\ \mu\text{m}$ となるように形成し、これをドライラミネート法により金属層 3 と積層して、基材層 1 / 接着剤層 2 / 金属層 3 をこの順に備える積層体を作製した。

[0081] 次に、表 1 A に示されるように、接着層 5 を構成する酸変性ポリプロピレン樹脂〔不飽和カルボン酸でグラフト変性した不飽和カルボン酸グラフト変

性ランダムポリプロピレン（酸変性PP）〕または酸変性ポリエチレン樹脂〔不飽和カルボン酸でグラフト変性した不飽和カルボン酸グラフト変性ランダムポリエチレン（酸変性PE）〕と、熱融着性樹脂層4を構成するポリプロピレン〔ランダムコポリマー（PP）〕またはポリエチレン（PE）とを溶融し、前記積層体の金属層3の表面に共押出しして、厚さ20 μ mの接着層5と厚さ15 μ mの熱融着性樹脂層4を積層した。以上のようにして、基材層1／接着剤層2／金属層3／接着層5／熱融着性樹脂層4をこの順に備える積層体を得た。得られた積層体を一旦冷却した後に、180℃になるまで加熱し、1分間その温度を保持して熱処理を施すことにより、電池用包装材料を得た。

[0082] ＜電池セルの製造時におけるベーキング工程を模した処理によって基材層表面にブリードアウトする撥水剤の量の測定＞

電池セルの製造時における100℃でのベーキング工程を模倣し、実施例1A－5A及び比較例1Aで得られた電池用包装材料を100℃の恒温槽中に24時間静置し、基材層表面（A4サイズ：210mm×297mm）を30mlのメタノールで洗浄し、洗浄後のメタノールを窒素ブローにて揮発・乾燥させる。次に、乾固分にメタノールを1.5ml加えて再溶解し、GC－MS（島津製作所製のQP2010、イオン化法：電子衝突イオン化法（EI法）、検出器：四重極型検出器、カラム：Inert Cap 5MS）で撥水剤（エチレンビスステアリン酸アミドまたはエチレンビスオレイン酸アミド）の量を測定した。結果を表1Aに示す（表面ブリード量）。なお、撥水剤の検出限界は、30 μ g／A4サイズである。

[0083] ＜印字性評価＞

前述のベーキング工程を模した処理を行った実施例1A－5A及び比較例1Aの電池用包装材料について、基材層表面にパッド印刷で図柄を印刷した。パッド印刷機は、ミシマ株式会社製SPACE PAD 6GXを使用し、インキはナビタス株式会社製のUVインキPJUA黒色を使用した。また、アズワン製のハンディーUVランプSUV-4で紫外線波長：254

n mにて10cmの距離からUVを30秒間照射してインキを硬化させた。
以下の基準により印字性を評価した。なお、印字適性測定は24℃で相対湿度50%の環境下に行った。結果を表1Aに示す。

- 5：印字の抜けが全く無い
- 4：印字の抜けが2.5%以下である
- 3：印字の抜けが2.5%超、5.0%以下である
- 2：印字の抜けが5.0%超、10%以下である
- 1：印字の抜けが10%超である

[0084] <濡れ性評価>

前述のベーキング工程を模した処理を行った実施例1A～5A及び比較例1の電池用包装材料について、印字適性の比較検証を目的とし、JIS規格に準拠したぬれ試薬による電池用包装材料外装材の基材面のダイン値判定を実施した。試験方法は、「JIS K6768 プラスチックフィルム及びシートーぬれ張力試験法」に準拠した。ナカライテスク社製のぬれ張力試験用混合液を使用し、球状の脱脂綿に含ませた試薬を、電池用包装材料外装材の基材面に5cmほど線状に塗布し、2秒後に液膜が破れるか否かで判定し、破れなかったダイン値をその基材の濡れ性とした。なお、ぬれ張力の測定は、24℃で相対湿度50%の環境下に行った。結果を表1Aに示す。

[0085] [表1A]

	金属層	接着層	熱融着性樹脂層	基材層中の撥水剤量	表面ブリード量 ($\mu\text{g}/\text{A4サイズ}$)	濡れ性評価 (mN/m)	印字性評価
比較例1A	アルミニウム合金箔	酸変性PP	PP	EBO 450ppm	430	30	1
実施例1A	アルミニウム合金箔	酸変性PP	PP	EBS 200ppm	<30	32	5
実施例2A	アルミニウム合金箔	酸変性PP	PP	EBS 400ppm	<30	32	5
実施例3A	アルミニウム合金箔	酸変性PP	PP	EBS 570ppm	<30	32	4
実施例4A	ステンレス鋼(SUS)箔	酸変性PP	PP	EBS 570ppm	<30	32	4
実施例5A	アルミニウム合金箔	酸変性PE	PE	EBS 570ppm	<30	32	4

[0086] 表1A中、EBSは、エチレンビスステアリン酸アミド、EBOは、エチ

レンビスオレイン酸アミドを意味する。

[0087] 表 1 A に示されるように、基材層を形成するナイロンに撥水剤としてエチレンビスステアリン酸アミドを用いた実施例 1 A - 5 A では、撥水剤の表面ブリードが抑制され、パッド印刷によるインキの印刷特性に優れていた。特に、実施例 1 A - 2 A は、非常に優れていた。一方、基材層を形成するナイロンに撥水剤としてエチレンビスオレイン酸アミドを用いた比較例 1 A では、撥水剤が多量にブリードアウトして、パッド印刷によるインキの印刷特性が劣っていた。なお、いずれの電池用包装材料も、成形性は良好であった。

[0088] 実施例 1 B - 5 B 及び比較例 1 B

＜電池用包装材料の製造＞

基材層 1 / 接着層 2 / 金属層 3 をこの順に備える積層体に対して、共押出法で接着層 5 及び熱融着樹脂層 4 を積層させることにより、基材層 1 / 接着層 2 / 金属層 3 / 接着層 5 / 熱融着樹脂層 4 をこの順に備える積層体からなる電池用包装材料を製造した。電池用包装材料の具体的な製造条件は、以下に示す通りである。

[0089] 実施例 1 B - 5 B 及び比較例 1 B においては、それぞれ、基材層 1 を構成する 2 軸延伸ナイロンフィルム（厚み $15 \mu\text{m}$ ）及び金属層 2 を構成するアルミニウム箔（アルミニウム合金）またはステンレス鋼箔（それぞれ $35 \mu\text{m}$ ）を用いた。基材層 1 を構成する 2 軸延伸ナイロンフィルムには、それぞれ、撥水剤として、表 1 B に記載の含有量のエチレンビスオレイン酸アミドが配合してある。また、アルミニウム箔及びステンレス鋼箔は、フェノール樹脂、フッ化クロム化合物（三価）、及びリン酸からなる処理液をクロムの塗布量が 10 mg/m^2 （乾燥重量）となるように、ロールコート法により金属層の両面に塗布し、皮膜温度が 180°C 以上となる条件で 20 秒間焼付けすることにより化成処理した。

[0090] まず、基材層 1 / 接着層 2 / 金属層 3 をこの順に備える積層体を作製した。具体的には、基材層 1 の一方向（コロナ処理面）に、ポリエステル系の主剤とイソシアネート系硬化剤の 2 液型ウレタン接着剤からなる接着層 2 を 3

μm となるように形成し、これをドライラミネート法により金属層3と積層して、基材層1／接着層2／金属層3をこの順に備える積層体を作製した。

[0091] 次に、表1Bに示されるように、接着層5を構成する酸変性ポリプロピレン樹脂〔不飽和カルボン酸でグラフト変性した不飽和カルボン酸グラフト変性ランダムポリプロピレン（酸変性PP）〕または酸変性ポリエチレン樹脂〔不飽和カルボン酸でグラフト変性した不飽和カルボン酸グラフト変性ランダムポリエチレン（酸変性PE）〕と、熱融着樹脂層4を構成するポリプロピレン〔ランダムコポリマー（PP）〕またはポリエチレン（PE）とを溶融し、前記積層体の金属層3の表面に共押出しして、厚さ $20\mu\text{m}$ の接着層5と厚さ $15\mu\text{m}$ の熱融着樹脂層4を積層した。以上のようにして、基材層1／接着層2／金属層3／接着層5／熱融着樹脂層4をこの順に備える積層体を得た。得られた積層体を一旦冷却した後に、 180°C になるまで加熱し、1分間その温度を保持して熱処理を施すことにより、電池用包装材料を得た。

[0092] <電池セルの製造時におけるベーキング工程を模した処理によって基材層表面にブリードアウトする撥水剤の量の測定>

電池セルの製造時における 100°C でのベーキング工程を模倣し、実施例1B－5B及び比較例1Bで得られた電池用包装材料を 100°C の恒温槽中に24時間静置し、基材層表面（A4サイズ： $210\text{mm}\times 297\text{mm}$ ）を30mlのメタノールで洗浄し、洗浄後のメタノールを窒素ブローにて揮発・乾燥させる。次に、乾固分にメタノールを1.5ml加えて再溶解し、（GC－MS島津製作所製のQP2010、イオン化法：電子衝突イオン化法（EI法）、検出器：四重極型検出器、カラム：Inert Cap 5MS）で撥水剤（エチレンビスオレイン酸アミド）の量を測定した。その結果、実施例1B－5Bにおいては、ブリードアウトする撥水剤の量が、いずれも $380\mu\text{g}/\text{A4}$ サイズ以下に抑制されていた。一方、比較例1Bでは、 $380\mu\text{g}/\text{A4}$ サイズを大きく超えていた。

[0093] <印字性評価>

前述のベーキング工程を模した処理を行った実施例 1 B - 5 B 及び比較例 1 B の電池用包装材料について、基材層表面にパッド印刷で図柄を印刷した。パッド印刷機は、ミシマ株式会社製 SPACE PAD 6GX を使用し、インキはナビタス株式会社製の UV インキ PJU-A 黒色を使用した。また、アズワン製のハンディー UV ランプ SUV-4 で紫外線波長：254 nm にて 10 cm の距離から UV を 30 秒間照射してインキを硬化させた。以下の基準により印字性を評価した。なお、印字適性測定は 24℃ で相対湿度 50% の環境下にて行った。結果を表 1 B に示す。

- 5 : 印字の抜けが全く無い
- 4 : 印字の抜けが 2.5% 以下である
- 3 : 印字の抜けが 2.5% 超、5.0% 以下である
- 2 : 印字の抜けが 5.0% 超、10% 以下である
- 1 : 印字の抜けが 10% 超である

[0094] <濡れ性評価>

前述のベーキング工程を模した処理を行った実施例 1 B - 5 B 及び比較例 1 B の電池用包装材料について、印字適正の比較検証を目的とし、JIS 規格に準拠したぬれ試薬による電池用包装材料外装材の基材面のダイン値判定を実施した。試験方法は、「JIS K6768 プラスチックフィルム及びシートーぬれ張力試験法」に準拠した。ナカライテスク社製のぬれ張力試験用混合液を使用し、球状の脱脂綿に含ませた試薬を、電池用包装材料外装材の基材面に 5 cm ほど線状に塗布し、2 秒後に液膜が破れるか否かで判定し、破れなかったダイン値をその基材の濡れ性とした。なお、ぬれ張力の測定は、24℃ で相対湿度 50% の環境下に行った。結果を表 1 B に示す。

[0095]

[表1B]

	金属層	接着層	熱融着性樹脂層	基材層中の 撥水剤量	濡れ性評価 (mN/m)	印字性評価
比較例1B	アルミニウム合金箔	酸変性PP	PP	EBO 450ppm	30	1
実施例1B	アルミニウム合金箔	酸変性PP	PP	EBO 50ppm	34	5
実施例2B	アルミニウム合金箔	酸変性PP	PP	EBO 200ppm	33	5
実施例3B	アルミニウム合金箔	酸変性PP	PP	EBO 400ppm	32	4
実施例4B	ステンレス鋼(SUS)箔	酸変性PP	PP	EBO 400ppm	32	4
実施例5B	アルミニウム合金箔	酸変性PE	PE	EBO 400ppm	32	4

[0096] 表1B中、EBOは、エチレンビスオレイン酸アミドを意味する。

[0097] 表1Bに示されるように、基材層を形成するナイロンに撥水剤として400ppm以下のエチレンビスオレイン酸アミドを含む実施例1B－5Bでは、パッド印刷によるインキの印刷特性に優れていた。特に、実施例1B－2Bは、非常に優れていた。一方、基材層を形成するナイロンに撥水剤として400ppmを超えるエチレンビスオレイン酸アミドを含む比較例1Bでは、パッド印刷によるインキの印刷特性が劣っていた。なお、いずれの電池用包装材料も、成形性は良好であった。

符号の説明

- [0098] 1 基材層
 2 接着剤層
 3 金属層
 4 熱融着性樹脂層
 5 接着層

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも、基材層と、金属層と、熱融着性樹脂層とをこの順に備える積層体からなり、
- 前記基材層が、エチレンビスステアリン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されている、電池用包装材料。
- [請求項2] 前記電池用包装材料を100℃の恒温槽中に24時間静置した後、210mm×297mmの範囲の前記基材層表面に存在するエチレンビスステアリン酸アミドの量が、30μg以下である、請求項1に記載の電池用包装材料。
- [請求項3] 少なくとも、基材層と、金属層と、シーラント層とをこの順に備える積層体からなり、
- 前記基材層が、エチレンビスオレイン酸アミドを含むポリアミド樹脂により形成されており、
- 前記基材層におけるエチレンビスオレイン酸アミドの含有量が、400ppm以下である、電池用包装材料。
- [請求項4] 前記電池用包装材料を100℃の恒温槽中に24時間静置した後、210mm×297mmの範囲の前記基材層表面に存在するエチレンビスオレイン酸アミドが、380μg以下である、請求項3に記載の電池用包装材料。
- [請求項5] 前記基材層表面の少なくとも一部が、インキ受容面である、請求項1～4のいずれかに記載の電池用包装材料。
- [請求項6] 前記基材層表面の少なくとも一部に、インキから構成される印刷層を備える、請求項1～4のいずれかに記載の電池用包装材料。
- [請求項7] 前記基材層表面のぬれ張力が、32mN/m以上である、請求項1～6のいずれかに記載の電池用包装材料。
- [請求項8] 前記ポリアミド樹脂が、2軸延伸ナイロンである、請求項1～7のいずれかに記載の電池用包装材料。
- [請求項9] 前記基材層と前記金属層との間に接着層を備える、請求項1～8の

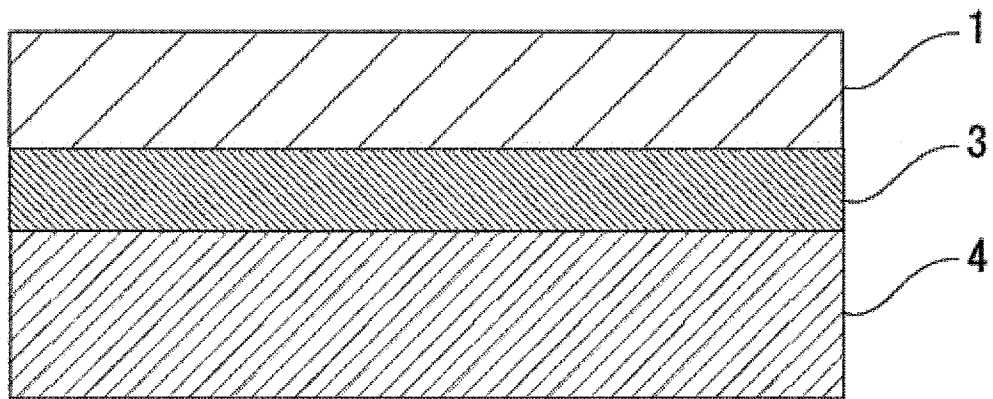
いずれかに記載の電池用包装材料。

[請求項10] 前記金属層と前記熱融着性樹脂層との間に接着層を備える、請求項1～9のいずれかに記載の電池用包装材料。

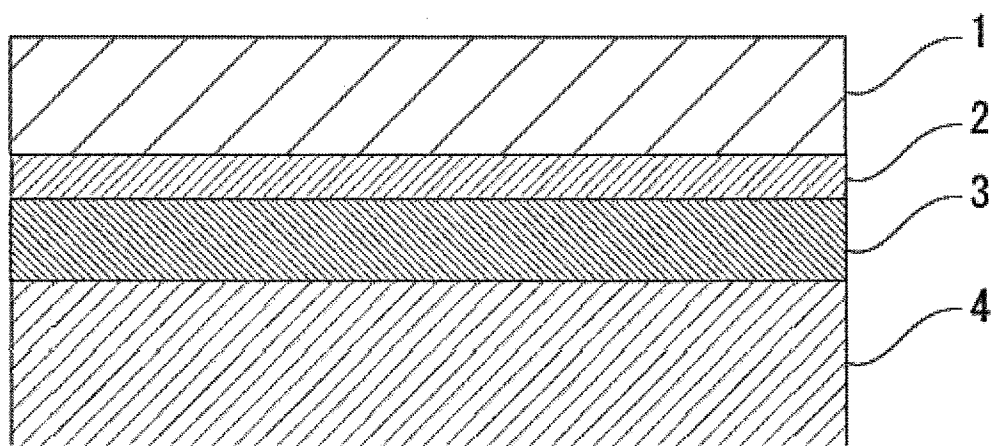
[請求項11] 前記金属層が、アルミニウム箔またはステンレス鋼箔である、請求項1～10のいずれかに記載の電池用包装材料。

[請求項12] 少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子が、請求項1～11のいずれかに記載の電池用包装材料により形成された包装体中に収容されている、電池。

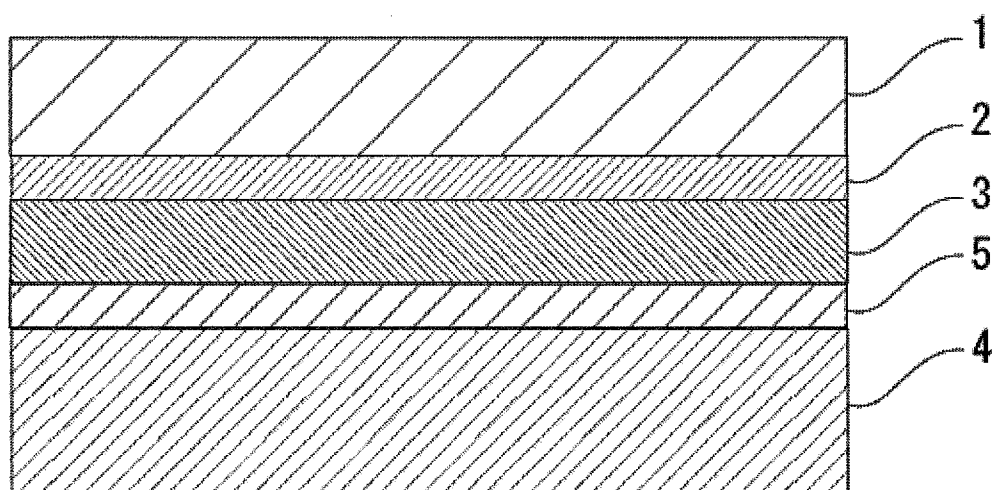
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M2/02(2006.01)i, B29C55/12(2006.01)n, B32B15/08(2006.01)n, C08J5/18(2006.01)n, C08K5/20(2006.01)n, C08L77/00(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M2/02, B29C55/12, B32B15/08, C08J5/18, C08K5/20, C08L77/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-124068 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 28 June 2012 (28.06.2012), paragraphs [0014] to [0020], [0058] to [0074]; fig. 1 (Family: none)	1-12
Y	JP 2014-54797 A (Idemitsu Unitech Co., Ltd.), 27 March 2014 (27.03.2014), paragraphs [0009] to [0011], [0048] (Family: none)	1-12
Y	JP 2014-199761 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 23 October 2014 (23.10.2014), paragraphs [0029] to [0042] (Family: none)	11
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 June 2016 (07.06.16)		Date of mailing of the international search report 14 June 2016 (14.06.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059742

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/050182 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), paragraphs [0146] to [0149] & EP 2629348 A1 & CN 103155207 A & KR 10-2013-0118867 A & TW 201230449 A & US 2013/0209868 A1 paragraphs [0322] to [0338]	1-12
A	JP 2007-69569 A (Idemitsu Unitech Co., Ltd.), 22 March 2007 (22.03.2007), paragraphs [0007] to [0014], [0024] to [0028] (Family: none)	1-12
E,A	JP 2016-72211 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 May 2016 (09.05.2016), claims; paragraph [0023] (Family: none)	1-12
P,A	JP 2015-65159 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 09 April 2015 (09.04.2015), claims; paragraphs [0024] to [0026] & CN 104425775 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/02(2006.01)i, B29C55/12(2006.01)n, B32B15/08(2006.01)n, C08J5/18(2006.01)n,
C08K5/20(2006.01)n, C08L77/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M2/02, B29C55/12, B32B15/08, C08J5/18, C08K5/20, C08L77/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-124068 A（凸版印刷株式会社）2012.06.28, 段落[0014]-[0020], [0058]-[0074], [図1]（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 2014-54797 A（出光ユニテック株式会社）2014.03.27, 段落[0009]-[0011], [0048]（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 2014-199761 A（凸版印刷株式会社）2014.10.23, 段落[0029]-[0042]（ファミリーなし）	11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/JP）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大畑 通隆

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/050182 A1 (凸版印刷株式会社) 2012.04.19, 段落[0146]-[0149] & EP 2629348 A1 & CN 103155207 A & KR 10-2013-0118867 A & TW 201230449 A & US 2013/0209868 A1, 段落[0322]-[0338]	1-12
A	JP 2007-69569 A (出光ユニテック株式会社) 2007.03.22, 段落[0007]-[0014], [0024]-[0028] (ファミリーなし)	1-12
E, A	JP 2016-72211 A (大日本印刷株式会社) 2016.05.09, [特許請求の範囲], 段落[0023] (ファミリーなし)	1-12
P, A	JP 2015-65159 A (凸版印刷株式会社) 2015.04.09, [特許請求の範囲], 段落[0024]-[0026] & CN 104425775 A	1-12