



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115133185 B

(45) 授权公告日 2024.06.21

(21) 申请号 202210697179.5

H01M 50/197 (2021.01)

(22) 申请日 2018.12.06

B32B 7/12 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B32B 15/085 (2006.01)

申请公布号 CN 115133185 A

B32B 15/09 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.09.30

B32B 15/18 (2006.01)

(30) 优先权数据

B32B 15/20 (2006.01)

2017-233921 2017.12.06 JP

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

B29D 7/01 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

201880078138.X 2018.12.06

(56) 对比文件

(73) 专利权人 大日本印刷株式会社

Aperador W et al..Evaluating

地址 日本东京都

protection systems against marine

(72) 发明人 津森薰 安田大佑 山下孝典

corrosion of aeronautic alloy Alclad

山下力也

2024T3.《INGENIERIA E INVESTIGACION》.2011,

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

专利代理师 龙淳 吕秀平

第31卷(第1期),第136-144页.

袁东芝;邓康清;杨柱.PET型光学薄膜用涂

层及相关技术研究现状.化学与黏合.2012,

(02),全文.

(51) Int.Cl.

审查员 朱佳彧

H01M 50/129 (2021.01)

权利要求书8页 说明书28页 附图2页

(54) 发明名称

电池用包装材料、电池、它们的制造方法和聚酯膜

(57) 摘要

本发明提供一种电池用包装材料,其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,上述基材层的最外表面由聚酯膜层构成,利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对上述聚酯膜层的表面从0°至170°每隔10°的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子: $Y_{max}/Y_{min} < 1.4$ 。

1. 一种电池用包装材料,其特征在于:

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

所述基材层包括聚酯膜层和聚酰胺膜层,

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成,

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对所述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子:

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值,

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

2. 一种电池用包装材料,其特征在于:

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

在所述基材层的表面和内部的至少一者存在2种以上的润滑剂,

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成,

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对所述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子:

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值,

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

3. 一种电池用包装材料,其特征在于:

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

在所述基材层的表面和内部的至少一者存在选自饱和脂肪酸酰胺、不饱和脂肪酸酰胺、取代酰胺、羟甲基酰胺、饱和脂肪酸双酰胺、不饱和脂肪酸双酰胺、脂肪酸酯酰胺和芳香族双酰胺中的至少1种,

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成,

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对所述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子:

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值,

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

4. 一种电池用包装材料,其特征在于:

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

在所述基材层的表面存在润滑剂,

所述润滑剂的存在量为 $3\text{mg}/\text{m}^2$ 以上,

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成，

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法，对所述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时，满足以下的式子：

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向的各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值，

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向的各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

5. 一种电池用包装材料，其特征在于：

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成，

所述阻隔层的厚度为 $50\mu\text{m}$ 以下，

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成，

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法，对所述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时，满足以下的式子：

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向的各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值，

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向的各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

6. 一种电池用包装材料，其特征在于：

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成，

所述阻隔层的厚度超过 $50\mu\text{m}$ 且为 $85\mu\text{m}$ 以下，

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成，

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法，对所述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时，满足以下的式子：

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向的各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值，

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向的各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

7. 一种电池用包装材料，其特征在于：

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成，

在所述热熔接性树脂层的表面存在润滑剂，

所述润滑剂的存在量为 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上，

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成，

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法，对所述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时，满足以下的式子：

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向的各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强

度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值,

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

8. 一种电池用包装材料,其特征在于:

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

所述热熔接性树脂层由含有聚烯烃骨架的树脂构成,

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成,

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对所述聚酯膜层的表面从 $0^\circ$ 至 $170^\circ$ 每隔 $10^\circ$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子:

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值,

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

9. 一种电池用包装材料,其特征在于:

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

在所述热熔接性树脂层的表面和内部的至少一者存在2种以上的润滑剂,

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成,

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对所述聚酯膜层的表面从 $0^\circ$ 至 $170^\circ$ 每隔 $10^\circ$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子:

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值,

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

10. 一种电池用包装材料,其特征在于:

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

在所述热熔接性树脂层的表面和内部的至少一者存在选自饱和脂肪酸酰胺、不饱和脂肪酸酰胺、取代酰胺、羟甲基酰胺、饱和脂肪酸双酰胺、不饱和脂肪酸双酰胺、脂肪酸酯酰胺和芳香族双酰胺中的至少1种,

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成,

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对所述聚酯膜层的表面从 $0^\circ$ 至 $170^\circ$ 每隔 $10^\circ$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子:

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值,

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

11. 一种电池用包装材料,其特征在于:

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成，  
在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层，  
所述粘接层由含有聚烯烃骨架的树脂构成，  
所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成，

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法，对所述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时，满足以下的式子：

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值，

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

12. 一种电池用包装材料，其特征在于：

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成，  
所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成，  
所述聚酯膜层的厚度小于 $10\mu\text{m}$ ，

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法，对所述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时，满足以下的式子：

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值，

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

13. 一种电池用包装材料，其特征在于：

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成，  
所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成，  
所述阻隔层包含铝合金箔和不锈钢箔的至少一者，

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法，对所述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时，满足以下的式子：

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值，

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

14. 一种电池用包装材料，其特征在于：

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成，  
在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层，  
所述粘接层的厚度为 $50\mu\text{m}$ 以下，  
所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成，

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法，对所述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$

的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子:

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值,

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

15. 一种电池用包装材料,其特征在于:

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层,

所述粘接层的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下,

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成,

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对所述聚酯膜层的表面从 $0^\circ$ 至 $170^\circ$ 每隔 $10^\circ$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子:

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值,

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

16. 一种电池用包装材料,其特征在于:

其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层,

所述粘接层的厚度为 $20\mu\text{m}$ 以下,

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成,

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对所述聚酯膜层的表面从 $0^\circ$ 至 $170^\circ$ 每隔 $10^\circ$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子:

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值,

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

17. 如权利要求1~10、12、13、16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:

在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层,

所述粘接层含有选自聚烯烃、环状聚烯烃、酸改性聚烯烃和酸改性环状聚烯烃中的至少1种。

18. 如权利要求1~10、12、13~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:

在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层,

所述粘接层由组合2种以上的树脂而成的掺混聚合物形成。

19. 如权利要求17所述的电池用包装材料,其特征在于:

在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层,

所述粘接层由组合2种以上的树脂而成的掺混聚合物形成。

20. 如权利要求1~10、12、13、16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层,所述粘接层含有酸改性聚烯烃。

21. 如权利要求19所述的电池用包装材料,其特征在于:所述粘接层的所述酸改性聚烯烃为马来酸酐改性聚丙烯,所述热熔接性树脂层含有聚丙烯。

22. 如权利要求1~13中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层,所述粘接层的厚度为50 $\mu\text{m}$ 以下。

23. 如权利要求1~13中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层,所述粘接层的厚度为10 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下。

24. 如权利要求1~13中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层,所述粘接层的厚度为20 $\mu\text{m}$ 以下。

25. 如权利要求19所述的电池用包装材料,其特征在于:其为所述粘接层和所述热熔接性树脂层的共挤出叠层体。

26. 如权利要求1~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:所述热熔接性树脂层含有选自聚烯烃、环状聚烯烃、酸改性聚烯烃和酸改性环状聚烯烃中的至少1种。

27. 如权利要求1~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:所述热熔接性树脂层由组合2种以上的树脂而成的掺混聚合物形成。

28. 如权利要求1~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:所述热熔接性树脂层由相同或不同的树脂形成为2层以上。

29. 如权利要求1~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:其用于对所述聚酯膜层的表面实施印刷的用途。

30. 如权利要求1~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:依据JIS B 0601—2001所规定的方法对所述聚酯膜层的表面测得的算术平均粗糙度Ra为10nm以上。

31. 如权利要求1~11、13~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:所述聚酯膜层的厚度为1 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下。

32. 如权利要求1~11、13~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:所述聚酯膜层的厚度为10 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下。

33. 如权利要求1~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:在所述阻隔层的至少一个表面具有耐酸性覆膜,

利用飞行时间型二次离子质谱法对所述耐酸性覆膜进行分析时,检测出来自选自 $\text{Ce}_2\text{PO}_4^{4+}$ 、 $\text{CePO}_4^{4-}$ 、 $\text{CrPO}_4^{2+}$ 和 $\text{CrPO}_4^{4-}$ 中的至少1种的峰。

34. 如权利要求1~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:在所述阻隔层的至少一个表面具有含有选自磷化合物、铬化合物、氟化物和三嗪硫醇化合物中的至少1种的耐酸性覆膜。

35. 如权利要求1~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:在所述阻隔层的至少一个表面具有含有铈化合物的耐酸性覆膜。

36. 如权利要求1~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:在所述聚酯膜层的内部和表面的至少一者存在润滑剂。

37. 如权利要求14或15所述的电池用包装材料,其特征在于:

在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层,

所述粘接层含有选自聚烯烃、环状聚烯烃、酸改性聚烯烃和酸改性环状聚烯烃中的至少1种,

所述粘接层由组合2种以上的树脂而成的掺混聚合物形成。

38. 如权利要求1~16中任一项所述的电池用包装材料,其特征在于:所述热熔接性树脂层含有选自聚烯烃、环状聚烯烃、酸改性聚烯烃和酸改性环状聚烯烃中的至少1种,

所述热熔接性树脂层由组合2种以上的树脂而成的掺混聚合物形成。

39. 一种电池用包装材料的制造方法,其特征在于,包括:

至少依次叠层位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层而得到叠层体的工序,

在所述阻隔层与所述热熔接性树脂层之间具有粘接层,

所述粘接层和所述热熔接性树脂层通过以下的方法形成:(1)通过共挤出所述粘接层和所述热熔接性树脂层来进行叠层的方法;(2)形成叠层有所述粘接层和所述热熔接性树脂层的叠层体,将该叠层体通过热层压法叠层于所述阻隔层上的方法;(3)在所述阻隔层上,将用于形成所述粘接层的粘接剂进行挤出法或溶液涂敷,在所述粘接层上,通过热层压法叠层预先制膜成片状的所述热熔接性树脂层的方法;或者(4)一边使熔融的所述粘接层流入所述阻隔层与预先制膜成片状的所述热熔接性树脂层之间、一边隔着所述粘接层贴合所述热熔接性树脂层的方法,

所述基材层的最外表面由聚酯膜层构成,

利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对所述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子:

$$Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4,$$

$Y_{\max}$ 为在所述18个方向各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值,

$Y_{\min}$ 为在所述18个方向各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

40. 如权利要求39所述的电池用包装材料的制造方法,其特征在于:所述热熔接性树脂层由相同或不同的树脂形成为2层以上。

41. 一种电池,其特征在于:

在由权利要求1~16中任一项所述的电池用包装材料形成的包装体中收纳有至少具有正极、负极和电解质的电池元件。

42. 如权利要求41所述的电池,其特征在于:

在所述聚酯膜层的表面具有印字部。

43. 一种电池的制造方法,其特征在于,包括:

在由权利要求1~16中任一项所述的电池用包装材料形成的包装体中收纳至少具有正极、负极和电解质的电池元件的收纳工序;和  
在所述收纳工序之前和之后的至少一者中,在所述聚酯膜层的表面实施印刷的工序。

## 电池用包装材料、电池、它们的制造方法和聚酯膜

[0001] 本案是申请日为2018年12月6日、申请号为201880078138.X (PCT/JP2018/044989)、发明名称为电池用包装材料、电池、它们的制造方法和聚酯膜的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及电池用包装材料、电池、它们的制造方法和聚酯膜。

### 背景技术

[0003] 目前,已开发出各种类型的电池,但是在所有的电池中,为了封装电极、电解质等电池元件,包装材料是不可欠缺的部件。目前,作为电池用包装体,大多使用金属制的包装材料。

[0004] 另一方面,近年来,随着电动汽车、混合动力电动汽车、电脑、相机、移动电话等的高性能化,对于电池,要求各种各样的形状,并且要求薄型化和轻量化。然而目前大多使用的金属制的电池用包装材料,具有难以应对形状的多样化、而且轻量化也有限的缺点。

[0005] 于是,近年来,作为容易加工成各种各样的形状、且能够实现薄型化和轻量化的电池用包装材料,提出了依次叠层有基材/阻隔层/热熔接性树脂层的膜状的叠层体(例如,参照专利文献1)。在这种电池用包装材料中,一般而言,通过冷轧成型形成凹部,在由该凹部形成的空间内配置电极、电解液等电池元件,通过将热熔接性树脂层彼此热熔接,能够得到在电池用包装材料的内部收纳有电池元件的电池。

[0006] 在由如上所述的叠层体构成的各种包装材料中,广泛采用通过在基材层的表面印刷油墨而形成条码、图纹、文字等并在印刷侧的基材层上叠层粘接剂、阻隔层的方法、对包装材料进行印字的方法(一般称为背面印刷)。然而,在基材层与阻隔层之间存在这样的印刷面时,基材层与阻隔层的密合性下降,容易在层间发生脱层。特别由于对使用电池用包装材料的电池要求高的安全性,因此,这种通过背面印刷进行印字的方法在电池用包装材料中避免使用。因此,目前在电池用包装材料上形成条码等的印字的情况下,一般采用将形成有印字的贴层粘贴于基材层的表面的方法。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2008—287971号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的技术问题

[0011] 然而,如果将形成有印字的贴层粘贴于基材层的表面,则电池用包装材料的厚度、重量增大。因此,本发明的发明人考虑到对电池用包装材料的近年来进一步的薄型化和轻量化的倾向,研究了对电池用包装材料的基材层的表面直接通过油墨印刷来进行印字的方法。

[0012] 作为对电池用包装材料的基材层的表面直接通过油墨印刷来进行印字的方法,例

如,已知移印(又称为TAMPO印刷)或喷墨印刷。移印为如下的印刷方法。首先,使油墨流入蚀刻有想要印字的图案的平板的凹部。接下来,从该凹部上按压硅垫,使油墨转移到硅垫上。接下来,将转移到硅垫表面的油墨转印至印刷对象物,在印刷对象物上形成印字。这样的移印利用具有弹性的硅垫等将油墨转印至印刷对象物,因此,对成型后的电池用包装材料的表面也容易进行印刷,具有能够在用电池用包装材料封装电池元件后对电池进行印字的优点。另外,喷墨印刷也具有同样的优点。

[0013] 但是,本发明的发明人进行了研究,结果发现如下问题,即,在最外表面具有聚酯膜层的电池用包装材料中,对聚酯膜层的表面印刷油墨时,在该聚酯膜层的表面,油墨的扩散变得不合适、由油墨形成的印字部的点(dot)容易成为变形的形状,难以形成所希望的大小、形状的印字。

[0014] 这种状况下,本发明的主要目的在于,提供一种在最外表面具有聚酯膜层的电池用包装材料中,该聚酯膜层的表面的印字适应性优异的电池用包装材料。

[0015] 用于解决技术问题的技术方案

[0016] 本发明的发明人为了解决上述技术问题进行了精心研究。其结果发现,如下的电池用包装材料能够抑制在聚酯膜层的表面油墨的扩散变得不合适、印字部的点成为变形的形状的现象、且发挥优异的印字适应性,该电池用包装材料由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,基材层的最外表面由聚酯膜层构成,利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对上述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子。

[0017]  $Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4$

[0018]  $Y_{\max}$ 为在上述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值。

[0019]  $Y_{\min}$ 为在上述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

[0020] 在最大值 $Y_{\max}$ 和最小值 $Y_{\min}$ 的计算中,对上述18个方向分别求出 $Y_{1340}/Y_{1410}$ ,从它们之中分别选择最大值 $Y_{\max}$ 和最小值 $Y_{\min}$ 。

[0021] 本发明是基于这些知识进而反复进行研究而完成的发明。

[0022] 即,本发明提供下述所揭示的方式的发明。

[0023] 项1.一种电池用包装材料,其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成,

[0024] 上述基材层的最外表面由聚酯膜层构成,

[0025] 利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对上述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子。

[0026]  $Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4$

[0027]  $Y_{\max}$ 为在上述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值。

[0028]  $Y_{\min}$ 为在上述18个方向的各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

[0029] 项2.如项1所述的电池用包装材料,其用于对上述聚酯膜层的表面实施印刷的用

途。

[0030] 项3.如项1或2所述的电池用包装材料,其中,

[0031] 依据JIS B 0601—2001所规定的方法对上述聚酯膜层的表面测得的算术平均粗糙度Ra为10nm以上。

[0032] 项4.如项1~3中任一项所述的电池用包装材料,其中,

[0033] 在上述阻隔层与上述热熔接性树脂层之间具有粘接层,

[0034] 上述粘接层含有酸改性聚烯烃。

[0035] 项5.如项4所述的电池用包装材料,其中,

[0036] 上述粘接层的上述酸改性聚烯烃为马来酸酐改性聚丙烯,

[0037] 上述热熔接性树脂层含有聚丙烯。

[0038] 项6.如项4~5中任一项所述的电池用包装材料,其中,

[0039] 上述粘接层为含有选自具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和具有环氧基的化合物中的至少1种的树脂组合物的固化物。

[0040] 项7.如项4~6中任一项所述的电池用包装材料,其中,

[0041] 上述粘接层为含有具有选自氧原子、杂环、C=N键和C—O—C键中的至少1种的固化剂的树脂组合物的固化物。

[0042] 项8.如项4~7中任一项所述的电池用包装材料,其中,

[0043] 上述粘接层含有选自聚氨酯树脂、酯树脂和环氧树脂中的至少1种。

[0044] 项9.如项4~8中任一项所述的电池用包装材料,其中,

[0045] 上述粘接层的厚度为50 $\mu$ m以下。

[0046] 项10.如项4~8中任一项所述的电池用包装材料,其中,

[0047] 上述粘接层的厚度为10 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下。

[0048] 项11.如项4~10中任一项所述的电池用包装材料,

[0049] 其为上述粘接层和上述热熔接性树脂层的共挤出叠层体。

[0050] 项12.如项1~11中任一项所述的电池用包装材料,其中,

[0051] 上述聚酯膜层的厚度为10 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下。

[0052] 项13.如项1~12中任一项所述的电池用包装材料,其中,

[0053] 上述聚酯膜层由拉伸聚酯膜构成。

[0054] 项14.如项1~13中任一项所述的电池用包装材料,其中,

[0055] 利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对上述聚酯膜层的表面从0°至170°每隔10°的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子。

[0056]  $1.1 \leq Y_{\max} / Y_{\min} < 1.4$

[0057] 项15.如项1~14中任一项所述的电池用包装材料,其中,

[0058] 在上述阻隔层的至少一个表面具有耐酸性覆膜,

[0059] 利用飞行时间型二次离子质谱法对上述耐酸性覆膜进行分析时,检测出来自选自Ce<sub>2</sub>P0<sup>4+</sup>、CeP0<sup>4+</sup>、CrP0<sup>2+</sup>和CrP0<sup>4+</sup>中的至少1种的峰。

[0060] 项16.如项1~15中任一项所述的电池用包装材料,其中,

[0061] 在上述阻隔层的至少一个表面具有含有选自磷化合物、铬化合物、氟化物和三嗪硫醇化合物中的至少1种的耐酸性覆膜。

- [0062] 项17.如项1~16中任一项所述的电池用包装材料,其中,
- [0063] 在上述阻隔层的至少一个表面具有含有铈化合物的耐酸性覆膜。
- [0064] 项18.如项1~17中任一项所述的电池用包装材料,其中,
- [0065] 在上述聚酯膜层的内部和表面的至少一者存在润滑剂。
- [0066] 项19.一种电池,其中,
- [0067] 在由项1~18中任一项所述的电池用包装材料形成的包装体中收纳有至少具有正极、负极和电解质的电池元件。
- [0068] 项20.如项19所述的电池,其中,
- [0069] 在上述聚酯膜层的表面具有印字部。
- [0070] 项21.一种电池的制造方法,其包括:
- [0071] 在由项1~18中任一项所述的电池用包装材料形成的包装体中收纳至少具有正极、负极和电解质的电池元件的收纳工序;和
- [0072] 在上述收纳工序之前和之后的至少一者中,在上述聚酯膜层的表面实施印刷的工序。
- [0073] 项22.一种聚酯膜,其为用于电池用包装材料的位于最外表面的聚酯膜层的聚酯膜,其中,
- [0074] 利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对上述聚酯膜的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子。
- [0075]  $Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4$
- [0076]  $Y_{\max}$ 为在上述18个方向各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值。
- [0077]  $Y_{\min}$ 为在上述18个方向各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。
- [0078] 项23.一种聚酯膜作为电池用包装材料的位于最外表面的聚酯膜层的使用,其中,
- [0079] 利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对聚酯膜的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子。
- [0080]  $Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4$
- [0081]  $Y_{\max}$ 为在上述18个方向各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值。
- [0082]  $Y_{\min}$ 为在上述18个方向各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。
- [0083] 发明的效果
- [0084] 根据本发明,能够提供一种在最外表面具有聚酯膜层的电池用包装材料中,该聚酯膜层的表面的印字适应性优异的电池用包装材料。

## 附图说明

- [0085] 图1是表示本发明的电池用包装材料的截面结构的一例的图。
- [0086] 图2是表示本发明的电池用包装材料的截面结构的一例的图。
- [0087] 图3是表示本发明的电池用包装材料的截面结构的一例的图。

[0088] 图4是对实施例2利用激光显微镜观察的、形成在双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字部的图像。

[0089] 图5是对比较例7利用激光显微镜观察的、形成在双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字部的图像。

### 具体实施方式

[0090] 本发明的电池用包装材料的特征在于：其由至少依次具有位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成，基材层的最外表面由聚酯膜层构成，利用傅里叶变换红外分光法的全反射法，对上述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时，满足以下的式子。以下，对本发明的电池用包装材料进行详细叙述。

[0091]  $Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4$

[0092] 在上述式中， $Y_{\max}$ 为在上述18个方向的各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$  ( $\text{CH}_2$ 纵向振动)除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$  ( $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动)而得到的值中的最大值。

[0093]  $Y_{\min}$ 为在上述18个方向的各方向中，分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

[0094] 在最大值 $Y_{\max}$ 和最小值 $Y_{\min}$ 的计算中，对上述18个方向分别求出 $Y_{1340}/Y_{1410}$ ，从它们之中分别选择最大值 $Y_{\max}$ 和最小值 $Y_{\min}$ 。

[0095] 以下，对本发明的电池用包装材料详细叙述。另外，在本说明书中，关于数值范围，由“~”表示的数值范围意指“以上”、“以下”。例如， $2\sim 15\text{mm}$ 这样的表述意指 $2\text{mm}$ 以上 $15\text{mm}$ 以下。

#### [0096] 1. 电池用包装材料的叠层结构

[0097] 本发明的电池用包装材料例如如图1所示包括依次具有位于最外表面的基材层1、阻隔层3和热熔接性树脂层4的叠层体。另外，基材层1的最外表面由聚酯膜层构成。在本发明的电池用包装材料中，聚酯膜层成为最外层侧，热熔接性树脂层4成为最内层。即，在组装电池时，位于电池元件的周缘的热熔接性树脂层4彼此进行热熔接而密封电池元件，由此电池元件被封装。

[0098] 如后所述，基材层1中，除聚酯膜层以外，还可以具有其他的层。另外，在基材层1具有该其他的层的情况下，聚酯膜层和其他的层可以通过粘接剂层粘接。另外，本发明的电池用包装材料例如如图2所示，可以在基材层1与阻隔层3之间，以提高它们的粘接性为目的，根据需要具有粘接剂层2。另外，也可以在阻隔层3与热熔接性树脂层4之间，以提高它们的粘接性为目的，根据需要设置粘接层5。

[0099] 作为构成本发明的电池用包装材料的叠层体的总厚度，没有特别限制，从尽可能地减薄叠层体的总厚度、并且提高成型性的观点考虑，可以列举优选约 $180\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $35\sim 160\mu\text{m}$ 左右、进一步优选为 $45\sim 150\mu\text{m}$ 左右。

[0100] 本发明的电池用包装材料能够合适地用于对位于最外表面的聚酯膜层的表面实施印刷的用途。作为利用油墨的印刷，例如，适合上述的移印、喷墨印刷等，特别适合喷墨印刷。作为油墨所含的溶剂，优选可以列举甲乙酮、丙酮、异丙醇、乙醇等。溶剂既可以单独使

用1种,也可以组合2种以上使用。

[0101] 2.形成电池用包装材料的各层

[0102] [基材层1]

[0103] 在本发明的电池用包装材料中,基材层1是位于最外表面的层。基材层1的最外表面由聚酯膜层构成。另外,在本发明中,即使在聚酯膜层的表面存在润滑剂的情况下,润滑剂所附着的聚酯膜层也构成电池用包装材料的最外表面。因此,关于润滑剂存在于表面的基材层1,基材层1也是位于电池用包装材料的最外表面的层。

[0104] 在本发明的电池用包装材料中,构成最外表面的聚酯膜层的特征在于:利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对上述聚酯膜层的表面从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足以下的式子。

[0105]  $Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4$

[0106]  $Y_{\max}$ 为在上述18个方向各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最大值。

[0107] 另外, $Y_{\min}$ 为在上述18个方向各方向中,分别将红外吸收光谱的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ 除以波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ 而得到的值中的最小值。

[0108] 在最大值 $Y_{\max}$ 和最小值 $Y_{\min}$ 的计算中,对上述18个方向分别求出 $Y_{1340}/Y_{1410}$ ,从它们之中分别选择最大值 $Y_{\max}$ 和最小值 $Y_{\min}$ 。

[0109] 在本发明的电池用包装材料中,基材层的最外表面由聚酯膜层构成,并且该聚酯膜层具有上述特定的表面取向度,因此,尽管最外表面由聚酯膜构成,也能够发挥优异的印字适应性。作为其机制,例如可以认为如下。即,在本发明的电池用包装材料中,构成最外表面的聚酯膜层具有上述特定的表面取向度,因此,可以说聚酯膜层内的聚酯分子的取向度低。因此,可以认为在聚酯膜层的表面,油墨容易向均匀的方向扩散,发挥优异的印字适应性。在现有的电池用包装材料中,在基材层使用聚酯膜层时,从提高成型性的观点等考虑,大幅度拉伸聚酯膜等,使用聚酯分子的取向度高的聚酯膜层,但在本发明中,通过构成最外表面的聚酯膜层具有上述表面取向度,能够发挥优异的印字适应性。通过使润滑剂存在于基材层的表面、或对基材层实施表面处理而改善印字适应性的方法已存在,本发明中也能够采用这些方法,但在本发明中,由于聚酯膜层具有上述特定的表面取向度,即使最外表面由聚酯膜构成,也能够发挥优异的印字适应性。

[0110] 红外吸收光谱的具体测定条件如下所述。另外,聚酯膜层的表面的红外吸收光谱的测定能够在叠层于电池用包装材料的状态下进行。

[0111] (红外吸收光谱的测定条件)

[0112] 分光器(附有1次反射ATR附属装置)

[0113] 检测器:MCT(Hg Cd Te)

[0114] 波数分辨率: $8\text{cm}^{-1}$

[0115] 累计次数:128次

[0116] IRE:Ge

[0117] 入射角: $30^{\circ}$

[0118] 偏振片:线栅、S偏光

[0119] 基线:波数 $1800 \sim 2000\text{cm}^{-1}$ 的范围内的强度的平均值

[0120] 波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ :从波数 $1335\sim 1342\text{cm}^{-1}$ 的范围内的峰强度的最大值减去基线的值而得到的值

[0121] 波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ :从波数 $1400\sim 1410\text{cm}^{-1}$ 的范围内的峰强度的最大值减去基线的值而得到的值

[0122] 关于18个方向的红外吸收光谱的获取,将露出了聚酯膜的样品水平置于样品支架,连带置于样品上的Ge晶体一起,每次旋转 $10^\circ$ 而进行。入射角为垂线(法线)与入射光的角度。

[0123] 从提高电池用包装材料的印字适应性的观点考虑,作为该表面取向度( $Y_{\max}/Y_{\min}$ ),上限小于1.4。关于上限,可以优选列举约1.3以下,关于下限,可以列举优选约1.0以上、更优选为约1.1以上、进一步优选为约1.2以上,关于优选的范围,可以列举约1.0以上且小于1.4、1.0~1.3左右、约1.1以上且小于1.4、1.1~1.3左右、约1.2以上且小于1.4、1.2~1.3左右等。通过该表面取向度( $Y_{\max}/Y_{\min}$ )为约1.1以上,能够提高电池用包装材料的印字适应性,并且合适地提高成型性。

[0124] 关于具有如上所述的表面取向度: $Y_{\max}/Y_{\min}$ 的聚酯膜,例如能够通过适当调整制造聚酯膜时的拉伸方法、拉伸倍率、拉伸速度、冷却温度、热固定温度等来制造。

[0125] 另外,本发明的电池用包装材料中,作为构成最外表面的聚酯膜层的算术平均粗糙度 $R_a$ ,从提高电池用包装材料的印字适应性的观点考虑,关于上限,可以列举优选为约1000nm以下、更优选为约500nm以下,关于下限,可以列举优选为约10nm以上、更优选为约20nm以上,关于优选的范围,可以列举10~1000nm左右、20~500nm左右。

[0126] 构成最外表面的聚酯膜层的算术平均粗糙度 $R_a$ 是对该聚酯膜层的表面依据JIS B 0601—2001所规定的方法求得的价值。关于具体的测定方法,可以采用实施例所记载的方法。另外,聚酯膜层的该算术平均粗糙度 $R_a$ 的测定可以在叠层于电池用包装材料的状态下进行。

[0127] 聚酯膜层的表面的算术平均粗糙度 $R_a$ 可以根据制造聚酯膜时的冷却辊表面的凹凸的高度、密度等来调整。另外,在聚酯膜层中,可以以颗粒的形态含有后述的添加剂(阻燃剂、防粘连剂、抗氧化剂、光稳定剂、增粘剂、抗静电剂等),可以通过颗粒调整上述算术平均粗糙度 $R_a$ 。作为颗粒的平均粒径,可以列举例如 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 左右,作为颗粒的含量,可以列举例如 $0.01\sim 0.1$ 质量%左右。

[0128] 作为构成聚酯膜层的聚酯,具体可以列举聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、以对苯二甲酸乙二醇酯为重复单元的主体的共聚聚酯、以对苯二甲酸丁二醇酯为重复单元的主体的共聚聚酯等。另外,作为以对苯二甲酸乙二醇酯为重复单元的主体的共聚聚酯,具体可以列举以对苯二甲酸乙二醇酯为重复单元的主体并与间苯二甲酸乙二醇酯聚合的共聚物聚酯(以下,按照聚亚乙基(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)简写)、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯)、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/己二酸酯)、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯磺酸钠)、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯钠)、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/苯基—二甲酸酯)、聚亚乙基(对苯二甲酸酯/癸烷二甲酸酯)等。另外,作为以对苯二甲酸丁二醇酯为重复单元的主体的共聚聚酯,具体可以列举以对苯二甲酸丁二醇酯为重复单元的主体并与间苯二甲酸丁二醇酯聚合的共聚物聚酯(以下,按照聚亚丁基(对苯二甲酸酯/间苯二甲酸

酯)简写)、聚亚丁基(对苯二甲酸酯/己二酸酯)、聚亚丁基(对苯二甲酸酯/癸二酸酯)、聚亚丁基(对苯二甲酸酯/癸烷二甲酸酯)、聚萘二甲酸丁二醇酯等。这些聚酯可以单独使用1种,另外也可以组合2种以上使用。聚酯具有耐热性、耐电解液性优异、对于电解液的附着难以发生白化等的优点,能够合适地作为基材层1的形成原材料使用。

[0129] 聚酯膜层可以为拉伸聚酯膜和未拉伸聚酯膜的任意种,从合适地提高电池用包装材料的成型性的观点考虑,优选由拉伸聚酯膜、更优选双轴拉伸聚酯膜、更优选双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜构成。另外,作为拉伸方法,例如,可以列举逐次双轴拉伸法、吹胀法、同时双轴拉伸法等。

[0130] 作为聚酯膜层的厚度,没有特别限制,从使电池用包装材料薄型化、并且提高成型性的观点考虑,关于上限,例如可以列举约 $50\mu\text{m}$ 以下、优选为约 $30\mu\text{m}$ 以下、更优选为约 $25\mu\text{m}$ 以下,关于下限,可以列举优选为约 $1\mu\text{m}$ 以上、更优选为约 $5\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为约 $10\mu\text{m}$ 以上,关于优选的范围,可以列举 $1\sim 50\mu\text{m}$ 左右、 $1\sim 30\mu\text{m}$ 左右、 $1\sim 25\mu\text{m}$ 左右、 $5\sim 50\mu\text{m}$ 左右、 $5\sim 30\mu\text{m}$ 左右、 $5\sim 25\mu\text{m}$ 左右、 $10\sim 50\mu\text{m}$ 左右、 $10\sim 30\mu\text{m}$ 左右、 $10\sim 25\mu\text{m}$ 左右。

[0131] 聚酯膜层既可以为单层,也可以为多层(多层结构)。其中,在聚酯膜层为多层的情况下,至少位于最外层侧(与阻隔层3相反侧)的聚酯膜满足上述的表面取向度即可,其他的聚酯膜的表面取向度: $Y_{\text{max}}/Y_{\text{min}}$ 可以为1.4以上。

[0132] 另外,基材层1也可以以提高电池用包装材料的成型性等为目的,除聚酯膜层以外,在聚酯膜层的阻隔层侧,进一步将与聚酯不同的原材料的树脂膜和涂层中的至少一者进行叠层化(多层结构化)而形成基材层1。

[0133] 作为基材层1所使用的其他的树脂膜,例如,可以列举由聚酰胺、聚烯烃、环氧树脂、丙烯酸树脂、氟树脂、聚氨酯、硅树脂、酚醛树脂、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、以及它们的混合物、共聚物等构成的树脂膜。作为聚酯膜和不同原材料的树脂膜叠层化而成的构成的具体例,可以列举聚酯膜层与聚酰胺膜层叠层而成的多层结构等。

[0134] 作为构成聚酰胺膜层的聚酰胺膜,具体可以列举:尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙12、尼龙46、尼龙6和尼龙6,6的共聚物等的脂肪族聚酰胺;含有来自对苯二甲酸和/或间苯二甲酸的结构单元的尼龙6I、尼龙6T、尼龙6IT、尼龙6I6T(I表示间苯二甲酸、T表示对苯二甲酸)等的六亚甲基二胺-间苯二甲酸-对苯二甲酸共聚聚酰胺、聚酰胺MXD6(聚己二酰间苯二甲胺等含有芳香族的聚酰胺;聚氨基甲基环己基己二酰二胺(PACM6)等脂环式聚酰胺;以及将内酰胺成分、和4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯等异氰酸酯成分共聚而成的聚酰胺、作为共聚聚酰胺与聚酯或聚亚烷基醚二醇的共聚物的聚酯酰胺共聚物或聚醚酯酰胺共聚物;它们的共聚物等的聚酰胺膜。这些聚酰胺膜可以单独使用1种,另外也可以组合2种以上使用。聚酰胺膜的拉伸性优异,能够防止因成型时的树脂破裂引起的白化的发生,能够与聚酯膜一同合适地用作基材层1中所使用的的树脂膜。

[0135] 作为基材层1为聚酯膜的多层结构的情况、和具有上述其他的树脂膜的情况的具体例,优选为聚酯膜和尼龙膜的叠层体、叠层多个聚酯膜而成的叠层体,更优选为拉伸聚酯膜和拉伸尼龙膜的叠层体、叠层多个拉伸聚酯膜而成的叠层体。例如,在使基材层1为2层结构的情况下,优选设为叠层聚酯膜和聚酰胺膜的构成、或叠层聚酯膜和聚酯膜的构成,更优选设为叠层聚对苯二甲酸乙二醇酯和尼龙的构成、或叠层聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的构成。另外,聚酯膜在例如电解液附着于表面时不容易变色,在本发明的

电池用包装材料中,通过由聚酯膜层构成最外表面,能够成为耐电解液性优异的构成。

[0136] 在使基材层1为多层结构的情况下,作为不位于最外层的聚酯膜、除聚酯膜以外的树脂膜的厚度,关于下限,可以列举优选为约 $3\mu\text{m}$ 以上、更优选为约 $5\mu\text{m}$ 以上,关于上限,可以列举优选为约 $30\mu\text{m}$ 以下、优选为约 $25\mu\text{m}$ 以下,关于优选的范围,可以列举 $3\sim 30\mu\text{m}$ 左右、 $3\sim 25\mu\text{m}$ 左右、 $5\sim 30\mu\text{m}$ 左右、 $5\sim 25\mu\text{m}$ 左右。

[0137] 在使基材层1为多层结构的情况下,聚酯膜、各树脂膜可以经由粘接剂粘接、另外也可以不经由粘接剂直接叠层。在不经由粘接剂粘接的情况下,例如,可以列举共挤出法、夹层层压法、热层压法等热熔融状态下粘接的方法。另外,在经由粘接剂粘接的情况下,所使用的粘接剂可以为双液固化型粘接剂,另外也可以为单液固化型粘接剂。另外,关于粘接剂的粘接机制,也没有特别限制,化学反应型、溶剂挥发型、热熔融型、热压型、电子射线固化型或紫外线固化型等任一种均可。作为粘接剂的具体例,可以列举与粘接剂层2中所例示的粘接剂同样的物质。另外,关于粘接剂的厚度,也可以与粘接剂层2同样地进行设定。

[0138] 另外,在使基材层1为多层结构的情况下,作为将聚酯膜、各树脂膜粘接的粘接剂,可以优选列举含有用不饱和羧酸衍生物成分接枝改性后的改性热塑性树脂的树脂组合物。作为该改性热塑性树脂,可以优选列举用不饱和羧酸衍生物成分将聚烯烃、苯乙烯系弹性体、聚酯系弹性体等改性后的树脂。该树脂既可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。另外,作为不饱和羧酸衍生物成分,可以列举不饱和羧酸、不饱和羧酸的酸酐、不饱和羧酸的酯等。作为不饱和羧酸衍生物成分,既可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0139] 作为改性热塑性树脂中的聚烯烃,可以列举低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯;乙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物;均聚聚丙烯、嵌段聚丙烯或无规聚丙烯;丙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物;使丙烯酸、甲基丙烯酸等极性分子与上述的材料共聚而成的共聚物;交联聚烯烃等聚合物等。聚烯烃既可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0140] 作为改性热塑性树脂中的苯乙烯系弹性体,可以列举苯乙烯(硬链段)、与丁二烯或异戊二烯或它们的氢化物(软链段)的共聚物等。聚烯烃系树脂既可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0141] 作为改性热塑性树脂中的聚酯系弹性体,可以列举结晶性聚酯(硬链段)、与聚亚烷基醚二醇(软链段)的共聚物等。聚烯烃既可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0142] 作为改性热塑性树脂中的不饱和羧酸,例如,可以列举丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、四氢邻苯二甲酸、双环[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二甲酸等。另外,作为不饱和羧酸的酸酐,例如,可以列举马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、双环[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二甲酸酐等。另外,作为不饱和羧酸的酯,例如,可以列举丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、马来酸二甲酯、马来酸单甲酯、富马酸二乙酯、衣康酸二甲酯、柠康酸二乙酯、四氢邻苯二甲酸酐二甲酯、双环[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二甲酸二甲酯等不饱和羧酸的酯等。

[0143] 作为上述改性热塑性树脂,通过相对于成为基质的热塑性树脂100质量份,将上述不饱和羧酸衍生物成分0.2~100质量份左右在自由基引发剂的存在下加热而进行反应来获得。

[0144] 反应温度优选为 $50\sim 250^{\circ}\text{C}$ 左右、更优选为 $60\sim 200^{\circ}\text{C}$ 左右。虽然反应时间也因制造方法而不同,但在利用双螺杆挤出机的熔融接枝反应的情况下,优选为作为挤出机的滞

留时间内的2~30分钟左右、更优选为5~10分钟左右。另外,改性反应也能够在常压、加压的任意条件下实施。

[0145] 作为在上述改性反应中使用的自由基引发剂,可以列举有机过氧化物。作为有机过氧化物,可以根据温度条件和反应时间选择各种材料,例如,可以列举烷基过氧化物、芳基过氧化物、酰基过氧化物、酮过氧化物、过氧化缩酮、过氧化碳酸酯、过氧化酯、氢过氧化物等。在上述的利用双螺杆挤出机的熔融接枝反应的情况下,优选为烷基过氧化物、过氧化缩酮、过氧化酯,更优选使用二-叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二-叔丁基过氧化-己炔-3、二枯基过氧化物。

[0146] 在使基材层1为多层结构的情况下,作为位于聚酯膜、各树脂膜之间的粘接剂层的厚度,可以列举优选为0.1~5 $\mu\text{m}$ 左右、更优选为0.5~3 $\mu\text{m}$ 左右。另外,在该粘接剂层中,也可以含有与后述的粘接剂层2同样的着色剂。

[0147] 在本发明中,从提高电池用包装材料的成型性的观点考虑,优选聚酯膜层的内部和表面的至少一者存在有润滑剂。即,既可以在聚酯膜层中含有润滑剂,也可以在电池用包装材料的表面存在有润滑剂。另外,存在于聚酯膜层的表面的润滑剂,既可以是聚酯膜层所含的润滑剂渗出的润滑剂,也可以是在聚酯膜层的表面涂布的润滑剂。

[0148] 作为润滑剂,没有特别限制,可以优选列举酰胺系润滑剂、有机硅系润滑剂。作为润滑剂的具体例,可以列举饱和脂肪酸酰胺、不饱和脂肪酸酰胺、取代酰胺、羟甲基酰胺、饱和脂肪酸双酰胺、不饱和脂肪酸双酰胺、脂肪酸酯酰胺、芳香族双酰胺等。作为饱和脂肪酸酰胺的具体例,可以列举月桂酰胺、棕榈酰胺、硬脂酰胺、山萘酰胺、羟基硬脂酰胺等。作为不饱和脂肪酸酰胺的具体例,可以列举油酰胺、芥酰胺等。作为取代酰胺的具体例,可以列举N-油基棕榈酰胺、N-硬脂基硬脂酰胺、N-硬脂基油酰胺、N-油基硬脂酰胺、N-硬脂基芥酰胺等。另外,作为羟甲基酰胺的具体例,可以列举羟甲基硬脂酰胺等。作为饱和脂肪酸双酰胺的具体例,可以列举亚甲基双硬脂酰胺、亚乙基双癸酰胺、亚乙基双月桂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺、亚乙基双羟基硬脂酰胺、亚乙基双山萘酰胺、六亚甲基双硬脂酰胺、六亚甲基双山萘酰胺、六亚甲基羟基硬脂酰胺、N,N'-二硬脂基己二酰胺、N,N'-二硬脂基癸二酰胺等。作为不饱和脂肪酸双酰胺的具体例,可以列举亚乙基双油酰胺、亚乙基双芥酰胺、六亚甲基双油酰胺、N,N'-二油基己二酰胺、N,N'-二油基癸二酰胺等。作为脂肪酸酯酰胺的具体例,可以列举硬脂酰胺乙基硬脂酸酯等。另外,作为芳香族双酰胺的具体例,可以列举亚间苯二甲基双硬脂酰胺、亚间苯二甲基双羟基硬脂酰胺、N,N'-二硬脂基间苯二甲酰胺等。另外,作为有机硅系润滑剂,优选为烷基改性硅油、高级脂肪酸酯改性硅油、聚醚改性硅油等非反应性改性硅油。润滑剂既可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0149] 在润滑剂存在于聚酯膜层的表面的情况下,作为其存在量,没有特别限制,从发挥优异的印字适应性的观点考虑,可以列举优选为约3 $\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、更优选为3~15 $\text{mg}/\text{m}^2$ 左右、进一步优选为4~14 $\text{mg}/\text{m}^2$ 左右。另外,在润滑剂存在于聚酯膜层的表面的情况下,也能够对润滑剂存在于表面的聚酯膜层的表面,进行上述的红外吸收光谱的测定。

[0150] 另外,在基材层1的内部和表面中的至少一者,可以存在有阻燃剂、防粘连剂、抗氧化剂、光稳定剂、增粘剂、抗静电剂等添加剂。添加剂既可以仅使用1种,也可以混合2种以上使用。

[0151] 作为基材层1的厚度(总厚度),没有特别限制,从使电池用包装材料薄型化、并且

提高成型性的观点考虑,关于上限,可以列举例如约50 $\mu\text{m}$ 以下、优选为约40 $\mu\text{m}$ 以下,关于下限,可以列举优选为约3 $\mu\text{m}$ 以上、更优选为约5 $\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为约10 $\mu\text{m}$ 以上,作为基材层1的厚度的优选范围,可以列举3~50 $\mu\text{m}$ 左右、3~40 $\mu\text{m}$ 左右、5~50 $\mu\text{m}$ 左右、5~40 $\mu\text{m}$ 左右、10~50 $\mu\text{m}$ 左右、10~40 $\mu\text{m}$ 左右。

[0152] [粘接剂层2]

[0153] 在本发明的电池用包装材料中,粘接剂层2是为了使基材层1和阻隔层3强固粘接而根据需要设置于它们之间的层。

[0154] 粘接剂层2由能够将基材层1与阻隔层3粘接的粘接剂形成。用于形成粘接剂层2的粘接剂可以为双液固化型粘接剂,另外也可以为单液固化型粘接剂。另外,关于用于形成粘接剂层2的粘接剂的粘接机制,也没有特别限制,化学反应型、溶剂挥发型、热熔融型、热压型等的任意种均可。

[0155] 作为能够用于形成粘接剂层2的粘接成分,具体可以列举:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚间苯二甲酸乙二醇酯、共聚聚酯等聚酯;聚醚系粘接剂;聚氨酯粘接剂;环氧树脂;酚醛树脂;尼龙6、尼龙66、尼龙12、共聚聚酰胺等聚酰胺;聚烯烃、羧酸改性聚烯烃、金属改性聚烯烃等聚烯烃;聚乙酸乙烯酯;纤维素系粘接剂;(甲基)丙烯酸树脂;聚酰亚胺;聚碳酸酯;尿素树脂、三聚氰胺树脂等氨基树脂;氯丁二烯橡胶、丁腈橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶等橡胶;有机硅系树脂等。这些粘接成分可以单独使用1种,另外也可以组合2种以上使用。这些粘接成分之中,可以优选列举聚氨酯粘接剂。

[0156] 作为聚氨酯粘接剂,可以列举如下的聚氨酯粘接剂,该聚氨酯粘接剂包含含有多元醇成分(A)的主剂、和含有多异氰酸酯成分(B)的固化剂,其中,多元醇成分(A)含有聚酯多元醇(A1),聚酯多元醇(A1)为由多元酸成分和多元醇成分构成的数均分子量5000~50000的聚酯多元醇,多元酸成分100摩尔%中,含有芳香族多元酸成分45~95摩尔%,粘接剂层的100%伸长时的抗拉应力成为100 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、500 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下。另外,可以列举如下的聚氨酯粘接剂,该聚氨酯粘接剂为含有主剂和多异氰酸酯固化剂的电池用包装材料用聚氨酯粘接剂,其中,主剂包含多元醇成分(A)和硅烷偶联剂(B),该多元醇成分(A)含有玻璃化转变温度在40 $^{\circ}\text{C}$ 以上的聚酯多元醇(A1)5~50重量%和玻璃化转变温度小于40 $^{\circ}\text{C}$ 的聚酯多元醇(A2)95~50重量%,固化剂所含的异氰酸酯基相对于来自多元醇成分(A)的羟基和羧基的合计的当量比 $[\text{NCO}]/([\text{OH}]+[\text{COOH}])$ 为1~30。

[0157] 此外,还可以列举含有树脂的粘接剂,该树脂含有选自改性聚丙烯和丙烯酸树脂中的1种以上的树脂(A)、或者含有硅烷偶联剂和钛酸酯系偶联剂的至少一者的偶联剂(B)中的任意一者((A)或(B))。

[0158] 另外,粘接剂层2也可以含有着色剂。通过粘接剂层2含有着色剂,能够将电池用包装材料着色。作为着色剂,可以使用颜料、染料等公知的物质。另外,着色剂既可以仅使用1种,也可以混合2种以上使用。

[0159] 例如,作为无机系的颜料的具体例,可以优选列举炭黑、氧化钛等。另外,作为有机系的颜料的具体例,可以优选列举偶氮系颜料、酞菁系颜料、稠环系颜料等。作为偶氮系颜料,可以列举沃丘格红、胭脂红6C等可溶性颜料;单偶氮黄、二偶氮黄、吡唑啉酮橙、吡唑啉酮红、永固红等不溶性偶氮颜料,作为酞菁系颜料,可以列举铜酞菁颜料、作为无金属酞菁

颜料的蓝系颜料以及绿系颜料,作为稠环系颜料,可以列举二噁嗪紫、喹吡啶酮紫等。另外,作为颜料,也可以使用珠光颜料、荧光颜料等。

[0160] 着色剂之中,例如为了使电池用包装材料的外观成为黑色,优选炭黑。

[0161] 作为颜料的平均粒径,没有特别限制,例如,可以列举 $0.05 \sim 5\mu\text{m}$ 左右、优选为 $0.08 \sim 2\mu\text{m}$ 左右。另外,颜料的平均粒径设为利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测得的中值径。

[0162] 作为粘接剂层2中的颜料的含量,只要能够将电池用包装材料着色即可,没有特别限制,例如可以列举 $5 \sim 60$ 质量%左右。

[0163] 关于粘接剂层2的厚度,只要能够发挥作为粘接层的功能即可,没有特别限制,例如可以列举 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 左右、优选为 $2 \sim 5\mu\text{m}$ 左右。

[0164] [着色层]

[0165] 着色层为根据需要在基材层1与粘接剂层2之间设置的层(省略图示)。通过设置着色层,能够将电池用包装材料着色。

[0166] 着色层例如能够通过将含有着色剂的油墨涂布在基材层1的表面、或阻隔层3的表面而形成。作为着色剂,可以使用颜料、染料等公知的物质。另外,着色剂既可以仅使用1种,也可以混合2种以上使用。

[0167] 作为着色层所含的着色剂的具体例,可以例示与在[粘接剂层2]的栏中所例示的物质相同的物质。

[0168] [阻隔层3]

[0169] 在电池用包装材料中,阻隔层3是除了提高电池用包装材料的强度之外、还具有防止水蒸气、氧、光等侵入电池内部的功能的层。阻隔层3能够通过金属箔、金属蒸镀膜、无机氧化物蒸镀膜、含碳无机氧化物蒸镀膜、设有这些蒸镀层的膜等而形成,优选为由金属形成的层。作为构成阻隔层3的金属,具体可以列举铝、不锈钢、钛钢等,优选可以列举铝或不锈钢。阻隔层3优选由金属箔形成,进一步优选由铝合金箔或不锈钢箔形成。

[0170] 从防止在制造电池用包装材料时在阻隔层3上产生褶皱和针孔的观点考虑,阻隔层更优选由例如经过退火处理的铝(JIS H4160:1994A8021H-0、JIS H4160:1994A8079H-0、JIS H4000:2014A8021P-0、JIS H4000:2014A8079P-0)等软质铝箔形成。

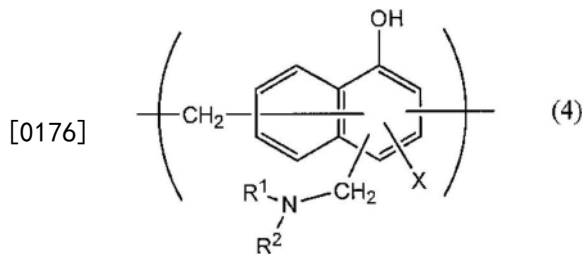
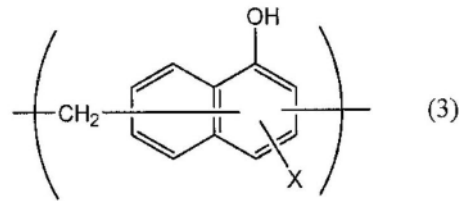
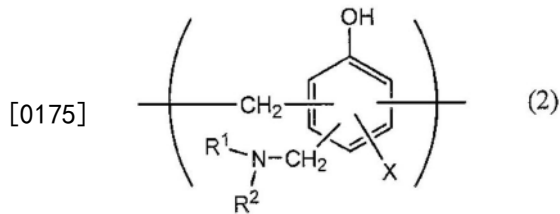
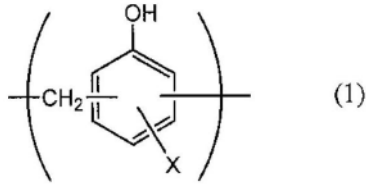
[0171] 另外,作为不锈钢箔,可以列举奥氏体系的不锈钢箔、铁素体系的不锈钢箔等。不锈钢箔优选由奥氏体系的不锈钢构成。

[0172] 作为构成不锈钢箔的奥氏体系的不锈钢的具体例,可以列举SUS304、SUS301、SUS316L等,这些之中,特别优选为SUS304。

[0173] 关于阻隔层3的厚度,只要能够发挥作为水蒸气等的阻隔层的功能即可,没有特别限制,从减薄电池用包装材料的厚度的观点考虑,作为上限,可以列举优选为约 $85\mu\text{m}$ 以下、更优选为约 $50\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $45\mu\text{m}$ 以下,作为下限,可以优选列举约 $10\mu\text{m}$ 以上,作为该厚度的范围,可以设为例如 $10 \sim 85\mu\text{m}$ 左右、优选为 $10 \sim 50\mu\text{m}$ 左右、更优选为 $10 \sim 45\mu\text{m}$ 左右。另外,在阻隔层3由不锈钢箔构成的情况下,作为不锈钢箔的厚度,可以列举优选为约 $85\mu\text{m}$ 以下、更优选为约 $50\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为约 $40\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为约 $30\mu\text{m}$ 以下、特别优选为约 $25\mu\text{m}$ 以下,作为下限,可以列举约 $10\mu\text{m}$ 以上,作为优选的厚度范围,可以列举 $10 \sim 85\mu\text{m}$ 左右、 $10 \sim 50\mu\text{m}$ 左右、更优选为 $10 \sim 40\mu\text{m}$ 左右、更优选为 $10 \sim 30\mu\text{m}$ 左右、进一步优选15

~ 25 $\mu\text{m}$ 左右。

[0174] 另外,阻隔层3为了粘接的稳定化、防止溶解和腐蚀等,优选至少一个面、更优选两个面经过化学法表面处理。其中,所谓化学法表面处理,意指在阻隔层的表面形成耐酸性覆膜的处理。在本发明的阻隔层3的表面形成耐酸性覆膜的情况下,阻隔层3包括耐酸性覆膜。作为化学法表面处理,例如可以列举:使用硝酸铬、氟化铬、硫酸铬、乙酸铬、草酸铬、磷酸二氢铬、铬酸乙酰乙酸酯、氯化铬、硫酸钾铬等铬酸化合物的铬酸铬酸盐处理;使用磷酸钠、磷酸钾、磷酸铵、多磷酸等磷酸化合物的磷酸铬酸盐处理;使用具有下述通式(1)~(4)所示的重复单元的氨基化酚聚合物的铬酸盐处理等。另外,在该氨基化酚聚合物中,下述通式(1)~(4)所示的重复单元既可以单独含有1种,也可以为2种以上的任意的组合。



[0177] 通式(1)~(4)中,X表示氢原子、羟基、烷基、羟基烷基、烯丙基或苄基。另外, $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 分别相同或不同地表示羟基、烷基、或羟基烷基。在通式(1)~(4)中,作为X、 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 所示的烷基,例如,可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等碳原子数1~4的直链或支链状烷基。另外,作为X、 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 所示的羟基烷基,例如,可以列举羟基甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基、1-羟基丙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、1-羟基丁基、2-羟基丁基、3-羟基丁基、4-羟基丁基等取代有1个羟基的碳原子数1~4的直链或支链状烷基。在通式(1)~(4)中,X、 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 所示的烷基和羟基烷基分别可以相同,也可以不同。在通式(1)~(4)中,X优选为氢原子、羟基或羟基烷基。具有通式(1)~(4)所示的重复单元的氨基化酚聚合物的数均分子量例如优选为500~100万、更优选为1000~2万。

[0178] 另外,作为对阻隔层3赋予耐腐蚀性的化学法表面处理方法,可以列举通过涂敷使氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化锡等金属氧化物、硫酸钡的微粒分散于磷酸中而得到的物质、

并在150°C以上进行烧结处理从而在阻隔层3的表面形成耐酸性覆膜的方法。另外,可以在耐酸性覆膜上,进一步形成将阳离子性聚合物用交联剂交联而得到的树脂层。其中,作为阳离子性聚合物,例如,可以列举聚乙烯亚胺、由聚乙烯亚胺和具有羧酸的聚合物形成的离子高分子配位化合物、使伯胺与丙烯酸主骨架接枝聚合而得到的伯胺接枝丙烯酸树脂、聚烯丙基胺或其衍生物、氨基苯酚等。作为这些阳离子性聚合物,既可以仅使用1种,也可以组合2种以上使用。另外,作为交联剂,例如,可以列举具有选自异氰酸酯基、缩水甘油基、羧基和噁唑啉基中的至少1种官能团的化合物、硅烷偶联剂等。作为这些交联剂,既可以仅使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0179] 另外,作为具体设置耐酸性覆膜的方法,例如,作为一例,至少对铝箔(阻隔层)的内层侧的面,首先通过碱浸渍法、电解洗涤法、酸洗涤法、电解酸洗涤法、酸活化法等公知的处理方法进行脱脂处理,之后对脱脂处理面,将以磷酸Cr(铬)盐、磷酸Ti(钛)盐、磷酸Zr(锆)盐、磷酸Zn(锌)盐等磷酸金属盐和它们的金属盐的混合物为主成分的处理液(水溶液)、或者以磷酸非金属盐和它们的非金属盐的混合物为主成分的处理液(水溶液)、或者包括它们和丙烯酸树脂或酚醛树脂或聚氨酯等水系合成树脂的混合物的处理液(水溶液),利用辊涂法、凹版印刷法、浸渍法等公知的涂敷法进行涂敷,由此能够形成耐酸性覆膜。例如,在利用磷酸Cr(铬)盐系处理液进行处理的情况下,形成包括 $\text{CrPO}_4$ (磷酸铬)、 $\text{AlPO}_4$ (磷酸铝)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (氧化铝)、 $\text{Al}(\text{OH})_x$ (氢氧化铝)、 $\text{AlF}_x$ (氟化铝)等的耐酸性覆膜,在利用磷酸Zn(锌)盐系处理液进行处理的情况下,形成包括 $\text{Zn}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (磷酸锌水合物)、 $\text{AlPO}_4$ (磷酸铝)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (氧化铝)、 $\text{Al}(\text{OH})_x$ (氢氧化铝)、 $\text{AlF}_x$ (氟化铝)等的耐酸性覆膜。

[0180] 另外,作为设置耐酸性覆膜的具体方法的其他例子,例如,至少对铝箔的内层侧的面,首先通过碱浸渍法、电解洗涤法、酸洗涤法、电解酸洗涤法、酸活化法等公知的处理方法进行脱脂处理,之后对脱脂处理面实施公知的阳极氧化处理,由此能够形成耐酸性覆膜。

[0181] 另外,作为耐酸性覆膜的其他的一例,可以列举磷化合物(例如磷酸盐系)、铬化合物(铬酸系)的覆膜。作为磷酸盐系,可以列举磷酸锌、磷酸铁、磷酸锰、磷酸钙、磷酸铬等,作为铬酸系,可以列举铬酸铬等。

[0182] 另外,作为耐酸性覆膜的其他的一例,通过形成磷酸盐、铬酸盐、氟化物、三嗪硫醇化合物等的耐酸性覆膜,表现如下的效果:防止压花成型时铝与基材层之间的脱层;防止由电解质与水分的反应生成的氟化氢导致的铝表面溶解、腐蚀,特别是防止存在于铝的表面的氧化铝溶解、腐蚀;并且提高铝表面的粘接性(润湿性);防止热封时的基材层与铝的脱层;防止在压花类型中在加压成型时基材层与铝的脱层。在形成耐酸性覆膜的物质之中,将由酚醛树脂、氟化铬(3)化合物、磷酸的3成分构成的水溶液涂布在铝表面、并进行干燥烧结的处理较为良好。

[0183] 另外,耐酸性覆膜包含具有氧化铈、磷酸或磷酸盐、阴离子性聚合物、和使该阴离子性聚合物交联的交联剂的层,上述磷酸或磷酸盐相对于上述氧化铈100质量份可以配合1~100质量份。耐酸性覆膜优选为还包含具有阳离子性聚合物和使该阳离子性聚合物交联的交联剂的层的多层结构。

[0184] 此外,上述阴离子性聚合物优选为以聚(甲基)丙烯酸或其盐、或者(甲基)丙烯酸或其盐为主成分的共聚物。另外,上述交联剂优选为选自具有异氰酸酯基、缩水甘油基、羧基、噁唑啉基中的任意官能团的化合物和硅烷偶联剂中的至少1种。

[0185] 另外,上述磷酸或磷酸盐优选为缩合磷酸或缩合磷酸盐。

[0186] 化学法表面处理既可以仅进行1种化学法表面处理,也可以组合2种以上的化学法表面处理进行。另外,这些化学法表面处理既可以单独使用1种化合物进行,另外也可以组合使用2种以上的化合物进行。化学法表面处理之中,优选铬酸铬酸盐处理、或组合铬酸化合物、磷酸化合物和氨基化酚聚合物的铬酸盐处理等。

[0187] 作为耐酸性覆膜的具体例,可以列举含有磷化合物(磷酸盐等)、铬化合物(铬酸盐)、氟化物和三嗪硫醇化合物中的至少1种的膜。另外,也优选为含有铈化合物的耐酸性覆膜。作为铈化合物,优选为氧化铈。

[0188] 另外,作为耐酸性覆膜的具体例,也可以列举磷酸盐系覆膜、铬酸盐系覆膜、氟化物系覆膜、三嗪硫醇化合物覆膜等。作为耐酸性覆膜,既可以为它们中的1种,也可以为多种的组合。另外,作为耐酸性覆膜,也可以为在对阻隔层的化学法表面处理面进行脱脂处理后、利用包括磷酸金属盐和水系合成树脂的混合物的处理液、或包括磷酸非金属盐和水系合成树脂的混合物的处理液形成的膜。

[0189] 另外,耐酸性覆膜的组成分析例如可以利用飞行时间型二次离子质谱法进行。通过利用飞行时间型二次离子质谱法的耐酸性覆膜的组成分析,检测出来自例如由Ce和P和O构成的二次离子(例如, $Ce_2PO_4^+$ 、 $CePO_4^-$ 等的至少1种)、或例如由Cr和P和O构成的二次离子(例如, $CrPO_2^+$ 、 $CrPO_4^-$ 等的至少1种)的峰。

[0190] 关于在化学法表面处理中形成于阻隔层3的表面的耐酸性覆膜的量,没有特别限制,例如,如果是进行上述的铬酸盐处理的情况,则希望在阻隔层3的每 $1m^2$ 表面中铬酸化合物以铬换算计为 $0.5 \sim 50mg$ 左右、优选为 $1.0 \sim 40mg$ 左右、磷化合物以磷换算计为 $0.5 \sim 50mg$ 左右、优选为 $1.0 \sim 40mg$ 左右、以及氨基化酚聚合物为 $1.0 \sim 200mg$ 左右、优选为 $5.0 \sim 150mg$ 左右的比例含有。

[0191] 作为耐酸性覆膜的厚度,没有特别限制,从覆膜的凝集力、与阻隔层、热熔接性树脂层的密合力的观点考虑,可以列举优选为 $1nm \sim 20\mu m$ 左右、更优选为 $1 \sim 100nm$ 左右、进一步优选为 $1 \sim 50nm$ 左右。另外,耐酸性覆膜的厚度能够通过利用透射电子显微镜的观察、或者利用透射电子显微镜的观察与能量分散型X射线分光法或者电子射线能量损失分光法的组合来测定。

[0192] 化学法表面处理通过利用棒涂法、辊涂法、凹版涂敷法、浸渍法等将含有用于形成耐酸性覆膜的化合物的溶液涂布于阻隔层的表面之后、进行加热使得阻隔层的温度达到 $70 \sim 200^\circ C$ 来进行。另外,在对阻隔层实施化学法表面处理之前,可以预先对阻隔层实施利用碱浸渍法、电解洗涤法、酸洗涤法、电解酸洗涤法等进行的脱脂处理。通过如此进行脱脂处理,能够更高效地进行阻隔层的表面的化学法表面处理。

[0193] [热熔接性树脂层4]

[0194] 在本发明的电池用包装材料中,热熔接性树脂层4相当于最内层,是在组装电池时热熔接性树脂层彼此热熔接而将电池元件密封的层。

[0195] 关于热熔接性树脂层4所使用的树脂成分,只要能够进行热熔接即可,没有特别限制,例如,可以列举聚烯烃、环状聚烯烃、羧酸改性聚烯烃、羧酸改性环状聚烯烃。即,构成热熔接性树脂层4的树脂可以含有聚烯烃骨架,也可以不含聚烯烃骨架,优选含有聚烯烃骨架。构成热熔接性树脂层4的树脂含有聚烯烃骨架例如可以通过红外分光法、气相色谱质谱

法等进行分析,分析方法没有特别限制。例如,利用红外分光法测定马来酸酐改性聚烯烃时,可以在波数 $1760\text{cm}^{-1}$ 附近和波数 $1780\text{cm}^{-1}$ 附近检测出来自马来酸酐的峰。但是,在酸改性度低时,峰变小而有时无法检测。这种情况下,能够利用核磁共振分光法进行分析。

[0196] 作为上述聚烯烃,具体可以列举:低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状低密度聚乙烯等聚乙烯;均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如,丙烯与乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如,丙烯与乙烯的无规共聚物)等聚丙烯;乙烯-丁稀-丙烯的三元聚合物等。这些聚烯烃之中,可以优选列举聚乙烯和聚丙烯。

[0197] 上述环状聚烯烃为烯烃与环状单体的共聚物,关于作为上述环状聚烯烃的构成单体的烯烃,例如,可以列举乙烯、丙烯、4-甲基-1-戊烯、丁二烯、异戊二烯等。另外,关于作为上述环状聚烯烃的构成单体的环状单体,例如,可以列举降冰片烯等环状烯烃;具体而言,环戊二烯、二环戊二烯、环己二烯、降冰片二烯等环状二烯等。这些聚烯烃之中,可以列举优选为环状烯烃、进一步优选为降冰片烯。另外,也可以将苯乙烯作为构成单体。

[0198] 上述羧酸改性聚烯烃是通过将上述聚烯烃用羧酸进行嵌段聚合或接枝聚合来改性的聚合物。作为改性所使用的羧酸,例如,可以列举马来酸、丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、衣康酸酐等。

[0199] 上述羧酸改性环状聚烯烃是通过将构成环状聚烯烃的单体的一部分替换为 $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸或其酸酐而进行共聚、或者使 $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸或其酸酐与环状聚烯烃进行嵌段聚合或接枝聚合而得到的聚合物。关于被羧酸改性的环状聚烯烃,也与上述同样。另外,作为改性所使用的羧酸,与上述聚烯烃的改性中所使用的羧酸同样。

[0200] 这些树脂成分之中,可以列举优选为羧酸改性聚烯烃;进一步优选为羧酸改性聚丙烯。

[0201] 热熔接性树脂层4可以由1种的树脂成分单独形成,另外也可以由组合2种以上的树脂成分而成的掺混聚合物形成。此外,热熔接性树脂层4既可以仅由1层形成,也可以由相同或不同的树脂成分形成为2层以上。

[0202] 热熔接性树脂层4中可以含有润滑剂。另外,关于存在于热熔接性树脂层4的表面的润滑剂,既可以是构成热熔接性树脂层4的树脂所含的润滑剂渗出的润滑剂,也可以是在热熔接性树脂层4的表面涂布的润滑剂。热熔接性树脂层4含有润滑剂时,能够提高电池用包装材料的成型性。作为润滑剂,没有特别限制,可以使用公知的润滑剂,例如,可以列举在上述的基材层1中所例示的润滑剂。润滑剂可以单独使用1种,另外也可以组合2种以上使用。作为热熔接性树脂层4的表面中的润滑剂的存在量,没有特别限制,从提高电子包装材料成型性的观点考虑,可以列举优选为 $10 \sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 左右、进一步优选为 $15 \sim 40\text{mg}/\text{m}^2$ 左右。

[0203] 另外,作为热熔接性树脂层4的厚度,只要能够发挥作为热熔接性树脂层的功能即可,没有特别限制,可以列举例如约 $100\mu\text{m}$ 以下、优选为约 $85\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $15 \sim 85\mu\text{m}$ 左右。另外,例如,在后述的粘接层5的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上的情况下,作为热熔接性树脂层4的厚度,可以列举优选为约 $85\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $15 \sim 65\mu\text{m}$ 左右,例如在后述的粘接层5的厚度小于 $10\mu\text{m}$ 的情况或不设置粘接层5的情况下,作为热熔接性树脂层4的厚度,可以列举优选为约 $20\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $35 \sim 85\mu\text{m}$ 左右。

[0204] [粘接层5]

[0205] 在本发明的电池用包装材料中,粘接层5是为了将阻隔层3和热熔接性树脂层4强固地粘接而根据需要设置于它们之间的层。

[0206] 粘接层5由能够将阻隔层3和热熔接性树脂层4粘接的树脂形成。作为用于形成粘接层5的树脂,可以使用其粘接机制、粘接剂成分的种类等与粘接剂层2中所例示的粘接剂同样的物质。另外,作为用于形成粘接层5的树脂,也可以使用上述的热熔接性树脂层4中所例示的聚烯烃、环状聚烯烃、羧酸改性聚烯烃、羧酸改性环状聚烯烃等聚烯烃。从阻隔层3与热熔接性树脂层4的密合性优异的观点考虑,作为聚烯烃,优选为羧酸改性聚烯烃、特别优选为羧酸改性聚丙烯。即,构成粘接层5的树脂可以含有聚烯烃骨架,也可以不含聚烯烃骨架,优选含有聚烯烃骨架。关于构成粘接层5的树脂含有聚烯烃骨架例如可以通过红外分光法、气相色谱质谱法等进行分析,分析方法没有特别限制。例如,利用红外分光法测定马来酸酐改性聚烯烃时,可以在波数 $1760\text{cm}^{-1}$ 附近和波数 $1780\text{cm}^{-1}$ 附近检测出来自马来酸酐的峰。但是,在酸改性度低时,峰变小而有时无法检测。这种情况下,可以利用核磁共振分光法进行分析。

[0207] 从提高阻隔层3(或耐酸性覆膜)与热熔接性树脂层4的密合性的观点考虑,粘接层5优选含有酸改性聚烯烃。酸改性聚烯烃是将聚烯烃利用羧酸等酸成分进行嵌段聚合或接枝聚合而改性的聚合物。作为改性所使用的酸成分,例如,可以列举马来酸、丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸酐、衣康酸酐等羧酸或其酸酐。另外,作为被改性的聚烯烃,可以列举:低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状低密度聚乙烯等聚乙烯;均聚丙烯、聚丙烯的嵌段共聚物(例如,丙烯与乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如,丙烯与乙烯的无规共聚物)等聚丙烯;乙烯-丁稀-丙烯的三元聚合物等。这些聚烯烃之中,可以优选列举聚乙烯和聚丙烯。

[0208] 在粘接层5中,酸改性聚烯烃之中,特别优选马来酸酐改性聚烯烃、进一步优选马来酸酐改性聚丙烯。

[0209] 此外,从减薄电池用包装材料的厚度、并且形成成型后的形状稳定性优异的电池用包装材料的观点考虑,粘接层5更优选为含有酸改性聚烯烃和固化剂的树脂组合物的固化物。作为酸改性聚烯烃,可以优选例示上述的物质。

[0210] 另外,粘接层5优选为含有酸改性聚烯烃、和选自具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和具有环氧基的化合物中的至少1种的树脂组合物的固化物,特别优选为含有酸改性聚烯烃、和选自具有异氰酸酯基的化合物和具有环氧基的化合物中的至少1种的树脂组合物的固化物。另外,粘接层5优选含有选自聚氨酯树脂、酯树脂和环氧树脂中的至少1种,更优选含有聚氨酯树脂和环氧树脂。作为酯树脂,例如优选为酰胺酯树脂。酰胺酯树脂一般通过羧基和噁唑啉基的反应生成。粘接层5更优选为含有这些树脂中的至少1种和上述酸改性聚烯烃的树脂组合物的固化物。另外,在粘接层5中残留有具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物、环氧树脂等的固化剂的未反应物时,未反应物的存在例如可以通过选自红外分光法、拉曼分光法、飞行时间型二次离子质谱法(TOF-SIMS)等中的方法进行确认。

[0211] 另外,从进一步提高阻隔层3(或耐酸性覆膜)、热熔接性树脂层4和粘接层5的密合性的观点考虑,粘接层5优选为含有具有选自氧原子、杂环、 $\text{C}=\text{N}$ 键和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键中的至少1种的固化剂的树脂组合物的固化物。作为具有杂环的固化剂,例如,可以列举具有噁唑啉基

的固化剂、具有环氧基的固化剂等。另外,作为具有C=N键的固化剂,可以列举具有噁唑啉基的固化剂、具有异氰酸酯基的固化剂等。另外,作为具有C—O—C键的固化剂,可以列举具有噁唑啉基的固化剂、具有环氧基的固化剂、聚氨酯树脂等。关于粘接层5为含有这些固化剂的树脂组合物的固化物,例如,可以通过气相色谱质量分析(GCMS)、红外分光法(IR)、飞行时间型二次离子质谱法(TOF—SIMS)、X射线光电子分光法(XPS)等方法进行确认。

[0212] 作为具有异氰酸酯基的化合物,没有特别限制,从有效提高耐酸性覆膜与粘接层5的密合性的观点考虑,可以优选列举多官能异氰酸酯化合物。多官能异氰酸酯化合物只要是具有2个以上的异氰酸酯基的化合物即可,没有特别限定。作为多官能异氰酸酯固化剂的具体例,可以列举戊烷二异氰酸酯(PDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、将它们聚合物化或脲酸酯化而成的物质、它们的混合物或与其他聚合物的共聚物等。

[0213] 作为粘接层5中的具有异氰酸酯基的化合物的含量,在构成粘接层5的树脂组合物中,优选为0.1~50质量%的范围、更优选为0.5~40质量%的范围。

[0214] 具有噁唑啉基的化合物只要是具有噁唑啉骨架的化合物即可,没有特别限定。作为具有噁唑啉基的化合物的具体例,可以列举具有聚苯乙烯主链的化合物、具有丙烯酸主链的化合物等。另外,作为市售品,例如,可以列举日本触媒株式会社制造的EPOCROS系列等

[0215] 作为粘接层5中的具有噁唑啉基的化合物的比例,在构成粘接层5的树脂组合物中,优选为0.1~50质量%的范围、更优选为0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻隔层3(或耐酸性覆膜)与粘接层5的密合性。

[0216] 作为环氧树脂,只要是能够通过分子内存在的环氧基形成交联结构的树脂即可,没有特别限制,能够使用公知的环氧树脂。作为环氧树脂的重均分子量,可以列举优选为50~2000左右、更优选为100~1000左右、进一步优选为200~800左右。另外,在本发明中,环氧树脂的重均分子量是在作为标准样品使用聚苯乙烯的条件下测得的、利用凝胶渗透色谱法(GPC)测得的值。

[0217] 作为环氧树脂的具体例,可以列举三羟甲基丙烷的缩水甘油醚衍生物、双酚A二缩水甘油醚、改性双酚A二缩水甘油醚、酚醛清漆缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚等。环氧树脂既可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0218] 作为粘接层5中的环氧树脂的比例,在构成粘接层5的树脂组合物中,优选为0.1~50质量%的范围、更优选为0.5~40质量%的范围。由此,能够有效地提高阻隔层3(或耐酸性覆膜)与粘接层5的密合性。

[0219] 另外,在本发明中,粘接层5为含有选自具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和环氧树脂中的至少1种、以及上述酸改性聚烯烃的树脂组合物的固化物时,酸改性聚烯烃作为主剂发挥功能,具有异氰酸酯基的化合物、具有噁唑啉基的化合物和环氧树脂分别作为固化剂发挥功能。

[0220] 碳二亚胺固化剂只要是具有至少1个碳二亚胺基( $-N=C=N-$ )的化合物即可,没有特别限定。作为碳二亚胺固化剂,优选具有至少2个碳二亚胺基的聚碳二亚胺化合物。

[0221] 从利用粘接层5提高阻隔层3与热熔接性树脂层4的密合性等的观点考虑,固化剂可以由2种以上的化合物构成。

[0222] 形成粘接层5的树脂组合物中的固化剂的含量优选为0.1~50质量%左右的范围、

更优选为0.1~30质量%左右的范围、进一步优选为0.1~10质量%左右的范围。

[0223] 此外,粘接层5例如也可以使用粘接剂合适地形成。作为粘接剂,例如,可以列举由以下的粘接剂组合物形成的粘接剂,该粘接剂组合物含有具有羧基的非结晶性聚烯烃树脂(A)、多官能异氰酸酯化合物(B)、和不具有与多官能异氰酸酯化合物(B)反应的官能团的叔胺(C),相对于羧基的合计1摩尔,以异氰酸酯基的量成为0.3~10摩尔的范围含有多官能异氰酸酯化合物(B),相对于羧基的合计1摩尔,以1~10摩尔的范围含有叔胺(C)。另外,作为粘接剂,也可以列举由以下的粘接剂组合物形成的粘接剂,该粘接剂组合物含有苯乙烯系热塑性弹性体(A)、增粘剂(B)和多异氰酸酯(C),在苯乙烯系热塑性弹性体(A)和增粘剂(B)的合计100重量%中,含有上述苯乙烯系热塑性弹性体(A)20~90重量%、上述增粘剂(B)10~80重量%,苯乙烯系热塑性弹性体(A)具有0.003~0.04mmol/g的来自氨基或羟基的活泼氢,相对于来自苯乙烯系热塑性弹性体(A)的上述活泼氢1摩尔,来自上述增粘剂(B)的官能团的活泼氢为0~15摩尔,相对于来自上述苯乙烯系热塑性弹性体(A)的活泼氢和来自增粘剂(B)的活泼氢的合计1摩尔,以异氰酸酯基为3~150摩尔的范围含有多异氰酸酯(C)。

[0224] 关于粘接层5的厚度,只要发挥作为粘接层的功能即可,没有特别限制,可以列举例如约50 $\mu\text{m}$ 以下、约40 $\mu\text{m}$ 以下、优选为约30 $\mu\text{m}$ 以下、更优选为约20 $\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为约5 $\mu\text{m}$ 以下,作为下限,可以列举约0.1 $\mu\text{m}$ 以上、约0.5 $\mu\text{m}$ 以上、约10 $\mu\text{m}$ 以上,作为该厚度的范围,可以列举优选为0.1~50 $\mu\text{m}$ 左右、0.1~40 $\mu\text{m}$ 左右、0.1~30 $\mu\text{m}$ 左右、0.1~20 $\mu\text{m}$ 左右、0.1~5 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~50 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~40 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~30 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~20 $\mu\text{m}$ 左右、0.5~5 $\mu\text{m}$ 左右、10~50 $\mu\text{m}$ 左右、10~40 $\mu\text{m}$ 左右、10~30 $\mu\text{m}$ 左右、10~20 $\mu\text{m}$ 左右。更具体而言,在使用粘接剂层2中所例示的粘接剂的情况下,可以列举优选为2~10 $\mu\text{m}$ 、更优选为2~5 $\mu\text{m}$ 左右。另外,在使用热熔接性树脂层4中所例示的树脂的情况下,可以列举优选为2~50 $\mu\text{m}$ 左右、更优选为10~40 $\mu\text{m}$ 左右。另外,在为酸改性聚烯烃和固化剂的固化物的情况下,可以列举优选为约30 $\mu\text{m}$ 以下、更优选为0.1~20 $\mu\text{m}$ 左右、进一步优选为0.5~5 $\mu\text{m}$ 左右。如果是由上述的粘接剂组合物形成的粘接剂层,作为干燥固化后的厚度可以列举1~30g/m<sup>2</sup>左右。另外,在粘接层5为含有酸改性聚烯烃和固化剂的树脂组合物的固化物的情况下,涂布该树脂组合物,并通过加热等使其固化,由此能够形成粘接层5。

[0225] 如后所述,在构成本发明的电池用包装材料的叠层体的制造中,作为在阻隔层3上依次叠层粘接层5和热熔接性树脂层4的方法,可以采用通过在阻隔层3上共挤出粘接层5和热熔接性树脂层4来进行叠层的方法。即,在本发明的电池用包装材料中,可以使上述粘接层和上述热熔接性树脂层为共挤出叠层体。

### [0226] 3. 电池用包装材料的制造方法

[0227] 关于本发明的电池用包装材料的制造方法,只要能够得到叠层有规定组成的各层的叠层体即可,没有特别限制。作为电池用包装材料的制造方法,例如可以列举如下的方法,该方法包括至少依次叠层位于最外表面的基材层、阻隔层和热熔接性树脂层而得到叠层体的工序,其中,基材层的最外表面由聚酯膜层构成,并且作为聚酯膜,使用如下的聚酯膜,该聚酯膜利用傅里叶变换红外分光法的全反射法对上述聚酯膜的表面上,从0°至180°每隔10°的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,该红外吸收光谱的1340cm<sup>-1</sup>时的吸收峰强度Y<sub>1340</sub>与1410cm<sup>-1</sup>时的吸收峰强度Y<sub>1410</sub>的比(Y<sub>1340</sub>/Y<sub>1410</sub>)的最大值Y<sub>max</sub>和最小值Y<sub>min</sub>的比(表面取向度:Y<sub>max</sub>/Y<sub>min</sub>)小于1.4。

[0228] 作为本发明的电池用包装材料的制造方法的一例,如下所述。首先,形成依次叠层有基材层1、粘接剂层2、阻隔层3的叠层体(以下、有时也记作“叠层体A”)。叠层体A的形成,具体而言,能够通过基材层1上或根据需要表面经化学法表面处理的阻隔层3上,将用于形成粘接剂层2的粘接剂利用凹版涂敷法、辊涂法等涂布方法进行涂布、干燥后,叠层该阻隔层3或基材层1并使粘接剂层2固化的干式层压法进行。

[0229] 接下来,在叠层体A的阻隔层3上依次叠层粘接层5和热熔接性树脂层4。例如可以列举:(1)通过在叠层体A的阻隔层3上共挤出粘接层5和热熔接性树脂层4来进行叠层的方法(共挤出层压法);(2)另外形成叠层有粘接层5和热熔接性树脂层4的叠层体,将其通过热层压法叠层于叠层体A的阻隔层3上的方法;(3)在叠层体A的阻隔层3上,将用于形成粘接层5的粘接剂进行挤出法或溶液涂敷,以高温干燥进而烧结的方法等叠层,在该粘接层5上,通过热层压法叠层预先制膜成片状的热熔接性树脂层4的方法;(4)一边使熔融的粘接层5流入叠层体A的阻隔层3与预先制膜成片状的热熔接性树脂层4之间、一边隔着粘接层5贴合叠层体A和热熔接性树脂层4的方法(夹层层压法)等。

[0230] 如上所述,形成包括基材层1/根据需要设置的粘接剂层2/根据需要表面经化学法表面处理的阻隔层3/粘接层5/热熔接性树脂层4的叠层体,可以为了使粘接剂层2或粘接层5的粘接性强固,进一步实施热辊接触式、热风式、近红外线式或远红外线式等加热处理。作为这种加热处理的条件,例如可以列举在150~250℃左右进行1~5分钟左右。

[0231] 在本发明的电池用包装材料中,构成叠层体的各层可以根据需要为了使制膜性、叠层化加工、最终制品2次加工(包装化、压花成型)适应性等提高或稳定化,实施电晕处理、喷砂处理、氧化处理、臭氧处理等表面活化处理。

#### [0232] 4. 电池用包装材料的用途

[0233] 本发明的电池用包装材料被用于密封并收纳正极、负极、电解质等的电池元件的包装体。即,能够在由本发明的电池用包装材料形成的包装体中收纳至少具有正极、负极和电解质的电池元件,制成电池。本发明的电池用包装材料可以合适地用于对位于最外表面的聚酯膜层的表面实施印刷的用途。

[0234] 具体而言,将至少具有正极、负极和电解质的电池元件,利用本发明的电池用包装材料与上述正极和负极分别连接的金属端子突出在外侧的状态且以能够在电池元件的周缘形成凸缘部(热熔接性树脂层彼此接触的区域)的方式进行包覆,将上述凸缘部的热熔接性树脂层彼此热熔,从而进行密封,由此能够提供使用了电池用包装材料的电池。另外,在由本发明的电池用包装材料形成的包装体中收纳电池元件时,以本发明的电池用包装材料的热熔接性树脂部分成为内侧(与电池元件相接的一面)的方式形成包装体。另外,聚酯膜层的表面的上述红外吸收光谱和上述算术平均粗糙度Ra的测定,能够从电池获取电池用包装材料,对所得到的电池用包装材料的聚酯膜层进行测定。但是,对于从电池获取的电池用包装材料的上述红外吸收光谱和上述算术平均粗糙度Ra的测定,分别对与电池的周缘凸缘(热熔接性树脂层彼此热熔接的部分)或侧面部不同的部分(优选为电池的顶面或底面)的电池用包装材料进行测定。

[0235] 在本发明中,能够通过如下的方法制造在聚酯膜层的表面实施了印刷的电池,该方法包括:在由本发明的电池用包装材料形成的包装体中收纳至少具有正极、负极和电解质的电池元件的收纳工序;和在上述收纳工序之前和之后的至少一者中,对位于最外表面

的聚酯膜层的表面实施印刷的工序。即,本发明的电池能够形成表面具有印字部的电池。印字部是指形成于电池的表面的印字有条码、图纹、文字、记号等的部分。

[0236] 在本发明的电池用包装材料中,在以下的条件下进行聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字适应性的评价时,形成印字部的点的半径优选为130 $\mu\text{m}$ 以上、135 $\mu\text{m}$ 以上、140 $\mu\text{m}$ 以上,另外,优选为151 $\mu\text{m}$ 以下、149 $\mu\text{m}$ 以下,作为该半径的优选范围,可以列举130~151 $\mu\text{m}$ 左右、130~149 $\mu\text{m}$ 左右、135~151 $\mu\text{m}$ 左右、135~149 $\mu\text{m}$ 左右、140~151 $\mu\text{m}$ 左右、140~149 $\mu\text{m}$ 左右。通过该点的半径满足这样的值,能够评价为印字适应性优异。具体而言,条码、图纹、文字、记号等的印字由油墨的点的集合体形成,当形成印字部的点的半径满足上述的值时,点的半径不会过小或过大,能够适宜地进行所希望的印字。

[0237] 另外,在本发明的电池用包装材料中,在以下的条件下进行聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字适应性的评价时,形成印字部的点的圆度优选为0.725以上。印字部的圆度越接近于1,能够评价为印刷适应性越优异。具体而言,条码、图纹、文字、记号等的印字在形成印字部的点的圆度满足上述的值时,点的形状不变形,能够适宜地进行所希望的印字。

[0238] <聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字适应性的评价>

[0239] 在温度24 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度50%的环境下,在上述所制作的各电池用包装材料的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面,使用喷墨印刷机(Markem-Image株式会社制9040(1.1M喷头))使油墨滴下,干燥10秒钟。接下来,基于形成于聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字部的点的半径和圆度,评价聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字适应性。印字的设定条件设为油墨粘度:3.4cps、温度:34 $^{\circ}\text{C}$ 、压力:270bar、喷嘴尺寸:直径50 $\mu\text{m}$ 、析像度(点密度):115dpi。印字部的点的半径和圆度的测定方法如后所述。该评价在电池用包装材料的状态下进行。另外,印字部的点的半径和圆度设为N数为3的平均值。另外,在进行评价时,不进行擦拭聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的表面等的操作。

[0240] 将喷墨印刷机的印刷喷头与聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的距离设为20mm,油墨使用5157E标准油墨。

[0241] 另外,在形成于聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字部的点的半径和圆度的观察中,使用激光显微镜(例如,KEYENCE制造的激光显微镜VK-9710),将倍率设为10倍。

[0242] (印字部的点的半径的测定方法)

[0243] 关于在各聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面滴下的印字部的点的形状,对利用上述的激光显微镜观察的图像,使用图像解析软件(例如,KEYENCE制解析软件VK Analyzer Ver2.4.0.0),通过利用3点圆的解析,求出经过3点的圆的半径(=印字部的点的半径)。

[0244] (印字部的点的圆度的评价)

[0245] 对由在各聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面滴下的油墨形成的印字部的点的圆度,使用图像解析软件(例如,三谷商事制图像解析软件WinROOF(Ver6.6.0))进行测定。另外,将连结构成点的轮廓的境界像素的中心点的图形作为对象进行解析。在WinRoof的解析画面中,为表示为圆度II的值。另外,印字部的点的圆度利用下述式计算。

[0246] 印字部的点的圆度 $=4\pi \times (\text{点的面积}) / (\text{点的周长})^2$

[0247] 本发明的电池用包装材料可以用于一次电池、二次电池的任意种,优选为二次电池。关于适用本发明的电池用包装材料的二次电池的种类,没有特别限制,例如,可以列举锂离子电池、锂离子聚合物电池、铅蓄电池、镍氢蓄电池、镍镉蓄电池、镍铁蓄电池、镍锌蓄

电池、氧化银-锌蓄电池、金属空气电池、多价阳离子电池、电容器 (condenser)、电容器 (capacitor) 等。这些二次电池之中,作为本发明的电池用包装材料的合适的适用对象,可以列举锂离子电池和锂离子聚合物电池。

#### [0248] 5. 聚酯膜

[0249] 本发明的聚酯膜是用于在电池用包装材料的位于最外表面的聚酯膜层中使用的聚酯膜。本发明的聚酯膜的特征在于:利用傅里叶变换红外分光法的全反射法,对上述聚酯膜的表面,从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱时,满足 $Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4$ 。本发明的聚酯膜的具体构成(组成、厚度等)与在上述“2.形成电池用包装材料的各层”中构成最外表面的聚酯膜层的聚酯膜相同。另外,关于聚酯膜的表面的红外吸收光谱的测定,能够对成为电池用包装材料的最外表面侧的表面,以仅为聚酯膜的状态进行。另外,关于聚酯膜的上述算术平均粗糙度Ra的测定,也能够对成为电池用包装材料的最外表面侧的表面,以仅为聚酯膜的状态进行。

#### [0250] 实施例

[0251] 以下示出实施例和比较例对本发明进行详细说明。但是本发明不限于实施例。

#### [0252] <电池用包装材料的制造>

[0253] 通过以下的方法制造实施例1~3和比较例1~7的各电池用包装材料。

#### [0254] (实施例1)

[0255] 在作为基材层的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度 $25\mu\text{m}$ 、具有表1的表面取向度: $Y_{\max}/Y_{\min}$ 和算术平均粗糙度Ra)上,通过干式层压法叠层由两面形成有耐酸性覆膜的铝箔(JIS H4160:1994A8021H-0、厚度 $40\mu\text{m}$ )构成的阻隔层。具体而言,在铝箔的一个表面涂布双液固化型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯化合物),在两面形成有耐酸性覆膜的铝箔上形成粘接剂层(厚度 $3\mu\text{m}$ )。接下来,将铝箔上的粘接剂层和双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜进行叠层后,实施熟化处理,由此制作基材层/粘接剂层/阻隔层的叠层体。另外,关于形成作为阻隔层使用的铝箔的耐酸性覆膜的化学法表面处理,通过将由酚醛树脂、氟化铬化合物和磷酸构成的处理液以铬的涂布量达到 $10\text{mg}/\text{m}^2$ (干燥质量)的方式利用辊涂法涂布于铝箔的两面、并烧结来进行。另外,作为阻隔层使用的铝箔具有含有氧化铬和磷酸盐的耐酸性覆膜。

[0256] 接下来,在所得到的叠层体的阻隔层上,将作为粘接层的马来酸酐改性聚丙烯(厚度 $25\mu\text{m}$ )、和作为热熔接性树脂层的无规聚丙烯(厚度 $55\mu\text{m}$ )进行共挤出,由此在阻隔层上叠层粘接层/热熔接性树脂层。接下来,对所得到的叠层体进行熟化、加热,由此得到依次叠层有基材层/粘接剂层/两面具有耐酸性覆膜的阻隔层/粘接层/热熔接性树脂层的电池用包装材料。

[0257] 耐酸性覆膜的分析如下所述进行。首先,将阻隔层和粘接层之间剥离。此时,不利用水或有机溶剂、酸或碱的水溶液等,物理地进行剥离。将阻隔层和粘接层之间进行剥离后,由于粘接层残留在阻隔层的表面,将残留的粘接层通过利用Ar-GCIB的蚀刻而除去。对如此得到的阻隔层的表面,利用飞行时间型二次离子质谱法进行耐酸性覆膜的分析。其结果,从耐酸性覆膜检测出 $\text{Ce}_2\text{PO}_4^+$ 、 $\text{CePO}_4^-$ 等由Ce和P和O构成的二次离子。飞行时间型二次离子质谱法的测定装置和测定条件的详细内容如下所述。

[0258] 测定装置:ION-TOF公司制造飞行时间型二次离子质量分析装置TOF.SIMS5

[0259] 测定条件

[0260] 1次离子:铋簇的双电荷离子( $\text{Bi}_3^{++}$ )

[0261] 1次离子加速电压:30kV

[0262] 质量范围(m/z):0~1500

[0263] 测定范围:100 $\mu\text{m}$ ×100 $\mu\text{m}$

[0264] 扫描数:16次扫描/周期(16scan/cycle)

[0265] 像素数(1边):256pixel

[0266] 蚀刻离子:Ar气体团簇离子束(Ar-GCIB)

[0267] 蚀刻离子加速电压:5.0kV

[0268] (实施例2)

[0269] 在双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度25 $\mu\text{m}$ 、具有表1的表面取向度: $Y_{\text{max}}/Y_{\text{min}}$ 和算术平均粗糙度Ra)的表面,涂布润滑剂(芥酰胺(涂布量为6 $\text{mg}/\text{m}^2$ )和聚醚改性硅油(涂布量为1 $\text{mg}/\text{m}^2$ ))(涂布量为合计7 $\text{mg}/\text{m}^2$ ),除此以外,与实施例1同样操作,得到电池用包装材料。

[0270] (实施例3)

[0271] 作为基材层,准备通过干式层压法叠层双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度12 $\mu\text{m}$ 、具有表1的表面取向度: $Y_{\text{max}}/Y_{\text{min}}$ 和算术平均粗糙度Ra)和双轴拉伸尼龙膜(厚度15 $\mu\text{m}$ )而成的叠层膜。在该叠层膜中,双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜和双轴拉伸尼龙膜之间通过使用多元醇和异氰酸酯固化剂的聚氨酯粘接剂(固化后的厚度为3 $\mu\text{m}$ )粘接。接下来,在双轴拉伸尼龙膜侧,通过干式层压法叠层由通过对两面实施化学法表面处理而具有耐酸性覆膜的铝箔(JIS H4160:1994A8021H-0、厚度40 $\mu\text{m}$ )构成的阻隔层。具体而言,在具有耐酸性覆膜的铝箔的一个表面涂布双液型聚氨酯系粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯化合物),在铝箔上形成粘接剂层(厚度3 $\mu\text{m}$ )。接下来,将铝箔上的粘接剂层和基材层的双轴拉伸尼龙膜侧叠层之后,实施熟化处理,由此制作基材层(双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/粘接剂/双轴拉伸尼龙膜)/粘接剂层/两面具有耐酸性覆膜的阻隔层的叠层体。另外,作为阻隔层使用的铝箔在两面具有含有氧化铬和磷酸盐的耐酸性覆膜。阻隔层上的耐酸性覆膜的分析与实施例1同样,利用飞行时间型二次离子质谱法进行。其结果,从耐酸性覆膜检测出 $\text{CrPO}_2^+$ 、 $\text{CrPO}_4^-$ 等由Cr和P和O构成的二次离子。

[0272] 接下来,在所得到的叠层体的阻隔层上,将作为粘接层的马来酸酐改性聚丙烯(厚度40 $\mu\text{m}$ )和作为热熔接性树脂层的无规聚丙烯(厚度40 $\mu\text{m}$ )共挤出,由此在阻隔层上叠层粘接层/热熔接性树脂层。接下来,对所得到的叠层体进行熟化、加热,由此,得到依次叠层有基材层/粘接剂层/阻隔层/粘接层/热熔接性树脂层的电池用包装材料。

[0273] (比较例1)

[0274] 作为基材层的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,使用具有表1所记载的表面取向度: $Y_{\text{max}}/Y_{\text{min}}$ 和算术平均粗糙度Ra的膜,除此以外,与实施例3同样操作,得到电池用包装材料。

[0275] (比较例2)

[0276] 通过共挤出将聚对苯二甲酸乙二醇酯膜和尼龙膜叠层,准备经双轴拉伸的叠层膜。在构成基材层的该叠层膜的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度5 $\mu\text{m}$ 、具有表1的表

面取向度： $Y_{\max}/Y_{\min}$ 和算术平均粗糙度Ra)和双轴拉伸尼龙膜(厚度 $20\mu\text{m}$ )之间,存在由聚酯(聚酯系弹性体)构成的粘接剂层(厚度 $1\mu\text{m}$ )。该叠层膜依次叠层有双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/粘接剂/双轴拉伸尼龙膜。接下来,在双轴拉伸尼龙膜侧的表面,通过干式层压法叠层由对两面实施化学法表面处理而具有耐酸性覆膜的铝箔(JIS H4160:1994A8021H-0、厚度 $40\mu\text{m}$ )构成的阻隔层。具体而言,在具有耐酸性覆膜的铝箔的一个表面涂布双液型聚氨酯粘接剂(多元醇化合物和芳香族异氰酸酯化合物),形成粘接剂层(厚度 $3\mu\text{m}$ )。接下来,将具有耐酸性覆膜的阻隔层上的粘接剂层和基材层的双轴拉伸尼龙膜侧叠层之后,实施熟化处理,由此,制作基材层(双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/粘接剂/双轴拉伸尼龙膜)/粘接剂层/两面具有耐酸性覆膜的阻隔层的叠层体。

[0277] 接下来,涂布由具有羧基的非结晶性聚烯烃树脂和多官能异氰酸酯化合物构成的粘接剂(固化后的厚度为 $2\mu\text{m}$ ),以 $100^{\circ}\text{C}$ 干燥,使所得到的叠层体的阻隔层侧和无拉伸的聚丙烯膜(CPP、厚度 $80\mu\text{m}$ )通过设定为 $60^{\circ}\text{C}$ 的2个辊之间,使其粘接,从而在阻隔层上叠层粘接层/热熔接性树脂层。接下来,通过实施熟化处理,得到依次叠层有基材层(双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜/粘接剂/双轴拉伸尼龙膜)/粘接剂层/阻隔层/粘接层/无拉伸聚丙烯膜的电池用包装材料。

[0278] (比较例3)

[0279] 作为基材层的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,使用具有表1所记载的表面取向度： $Y_{\max}/Y_{\min}$ 和算术平均粗糙度Ra的膜,除此以下,与实施例3同样操作,得到电池用包装材料。

[0280] (比较例4)

[0281] 作为基材层的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,使用具有表1所记载的表面取向度： $Y_{\max}/Y_{\min}$ 和算术平均粗糙度Ra的膜,除此以外,与实施例3同样操作,得到电池用包装材料。

[0282] (比较例5)

[0283] 作为基材层的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,使用具有表1所记载的表面取向度： $Y_{\max}/Y_{\min}$ 和算术平均粗糙度Ra的膜,除此以外,与实施例3同样操作,得到电池用包装材料。

[0284] (比较例6)

[0285] 在双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度 $25\mu\text{m}$ 、具有表1的表面取向度： $Y_{\max}/Y_{\min}$ 和算术平均粗糙度Ra)的表面涂布润滑剂(芥酰胺)(涂布量为 $7\text{mg}/\text{m}^2$ ),除此以外,与比较例2同样操作,得到电池用包装材料。

[0286] (比较例7)

[0287] 在双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度 $25\mu\text{m}$ 、具有表1的表面取向度： $Y_{\max}/Y_{\min}$ 和算术平均粗糙度Ra)的表面涂布润滑剂(芥酰胺)(涂布量为 $10\text{mg}/\text{m}^2$ ),除此以外,与比较例2同样操作,得到电池用包装材料。

[0288] <表面取向度的测定>

[0289] 对上述所制作的各电池用包装材料的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面(与阻隔层相反侧的表面),分别利用傅里叶变换红外分光法(FT-IR)的全反射法(ATR),从 $0^{\circ}$ 至 $170^{\circ}$ 每隔 $10^{\circ}$ 的刻度获取18个方向的红外吸收光谱,分别对18个方向,由该红外吸收光谱

的波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$  ( $\text{CH}_2$ 纵向振动)和波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$  ( $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动)的值计算 $Y_{1340}/Y_{1410}$ ,从这些中的最大值 $Y_{\text{max}}$ 和最小值 $Y_{\text{min}}$ ,计算表面取向度: $Y_{\text{max}}/Y_{\text{min}}$ 。红外吸收光谱的具体测定条件如下所述。将结果示于表1。

[0290] 另外,对实施例2和比较例6、7,将双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的润滑剂利用2-丁酮擦拭,对双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的表面测定表面取向度。

[0291] (红外吸收光谱的测定条件)

[0292] 分光器:Thermo Fisher Scientific公司制造的Nicolet iS10 FT-IR

[0293] 附属装置:1次反射ATR附属装置(Seagull)

[0294] 检测器:MCT(Hg Cd Te)

[0295] 波数分辨率: $8\text{cm}^{-1}$

[0296] 累计次数:128次

[0297] IRE:Ge

[0298] 入射角: $30^\circ$

[0299] 偏振片:线栅、S偏光

[0300] 基线:波数 $1800-2000\text{cm}^{-1}$ 的范围内的强度的平均值

[0301] 从波数 $1340\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1340}$ :波数 $1335-1342\text{cm}^{-1}$ 的范围内的峰强度的最大值减去基线的值而得到的值

[0302] 从波数 $1410\text{cm}^{-1}$ 时的吸收峰强度 $Y_{1410}$ :波数 $1400-1410\text{cm}^{-1}$ 的范围内的峰强度的最大值减去基线的值而得到的值

[0303] 关于18个方向的红外吸收光谱的获取,将聚酯膜露出的样品水平置于样品支架,连带置于样品上的Ge晶体一起,每次旋转 $10^\circ$ 而进行。入射角为垂线(法线)与入射光的角度。

[0304] <聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的算术平均粗糙度Ra的测定>

[0305] 依据JIS B 0601-2001所规定的方法,对构成上述所得到的各电池用包装材料的最外表面的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(聚酯膜层)的表面,测定算术平均粗糙度Ra。作为算术平均粗糙度Ra的测定装置,使用Zygo公司制造的白色干涉仪NewView7300,在测定面积 $0.22\text{mm}$ 见方(物镜50倍、变焦透镜1倍)、有斜率补正(Cylinder)的条件下进行测定。该算术平均粗糙度Ra在电池用包装材料的状态下测定。另外,在测定时,没有进行擦拭聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的表面等的操作。将结果示于表1。

[0306] <聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字适应性的评价>

[0307] 在温度 $24^\circ\text{C}$ 、相对湿度50%的环境下,在上述制作的各电池用包装材料的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面,使用喷墨印刷机(Markem-Image株式会社制造9040(1.1M喷头))使油墨滴下,干燥10秒钟。接下来,基于形成于双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字部的点的半径和圆度,评价双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字适应性。印字的设定条件设为油墨粘度:3.4cps、温度: $34^\circ\text{C}$ 、压力:270bar、喷嘴尺寸:直径 $50\mu\text{m}$ 、析像度(点密度):115dpi。印字部的点的半径和圆度的测定方法如后所述。该评价在电池用包装材料的状态下进行。另外,印字部的点的半径和圆度设为N数为3的平均值。另外,在进行评价时,没有进行擦拭聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的表面等的操作。将结果示于表1。

[0308] 将喷墨印刷机的印刷喷头与双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的距离设为

20mm, 油墨使用5157E标准油墨。

[0309] 另外, 在形成于双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字部的点的半径和圆度的观察中, 使用激光显微镜 (KEYENCE制造的激光显微镜VK-9710), 将倍率设为10倍。为了参考, 将对实施例2和比较例7利用激光显微镜观察的、形成于双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面的印字部的图像分别示于图4 (实施例2) 和图5 (比较例7)。

[0310] (印字部的点的半径的测定方法)

[0311] 关于在各双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面滴下的印字部的点的形状, 对利用上述的激光显微镜观察的图像, 使用KEYENCE制解析软件VK Analyzer Ver2.4.0.0, 通过利用3点圆的解析, 求出经过3点的圆的半径 (= 印字部的点的半径)。将结果示于表1。

[0312] (印字部的点的圆度的评价)

[0313] 关于由在各双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面滴下的油墨形成的印字部的点的圆度, 使用三谷商事制图像解析软件WinROOF (Ver6.6.0) 进行测定。另外, 将连结构成点的轮廓的境界像素的中心点的图形作为对象进行解析。在WinRoof的解析图像中, 是表示为圆度II的值。另外, 印字部的点的圆度利用下述式计算。按照以下的基准对印字部的点的圆度进行评价。将结果示于表1。为了参考, 对实施例2 (图4) 和比较例7 (图5), 将印字部的点的圆度的实测值示于表1。

[0314] 印字部的点的圆度 =  $4\pi \times (\text{点的面积}) / (\text{点的周长})^2$

[0315] A: 印字部的点的圆度为0.725以上, 在双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面, 印字部的点具有完美的圆形。

[0316] B: 印字部的点的圆度为0.700以上且小于0.725, 在双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜表面, 印字部的点具有变形的圆形。

[0317] [表1]

[0318]

	电池用包装材料的聚酯层的表面			双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二酯酯膜的表面		印字部的点的半径 (μm)	印字部的点的圆度的评价
	润滑剂的有无	表面取向度 $Y_{max}/Y_{min}$	算术平均粗糙度Ra (nm)	表面取向度 $Y_{max}/Y_{min}$	算术平均粗糙度Ra (nm)		
实施例1	无	1.2	67	1.2	67	147.6	A
实施例2	有	1.2	57	1.2	57	143.3	A (圆度 0.727)
实施例3	无	1.3	60	1.3	60	144.7	A
比较例1	无	1.6	34	1.6	34	158.1	A
比较例2	无	1.6	29	1.6	29	157.1	A
比较例3	无	1.8	32	1.8	32	152.8	A
比较例4	无	2.1	48	2.1	48	161.8	A
比较例5	无	2.4	43	2.4	43	162.1	A
比较例6	有	1.6	31	1.6	31	158.1	A
比较例7	有	1.6	52	1.6	52	131.0	B (圆度 0.723)

[0319] 实施例1~3的电池用包装材料中,构成最外表面的聚酯膜层满足式: $Y_{max}/Y_{min} < 1.4$ 的关系,印字部的点的半径小,并且印字部的点的圆度的评价也优异,印字适应性优异。

根据实施例1~3的结果可知,无论聚酯层的表面是否存在润滑剂,都能够发挥优异的印字适应性。与此相对,比较例1~7的电池用包装材料中,构成最外表面的聚酯膜层不满足式: $Y_{\max}/Y_{\min} < 1.4$ 的关系,印字部的点的半径大、或者印字部的点的圆度的评价差。例如,比较例7中,印字部的点的半径虽小,但圆度小至0.723,在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜层的表面,印字部的点具有变形的圆形,印字适应性差(参照图5)。比较例6中,聚酯层的表面存在有润滑剂,印字部的点的半径与比较例2为相同程度,但相比于实施例1~3,印字部的点的半径大,印字适应性差。另外,相比于比较例6增加了润滑剂量的比较例7中,如上所述,虽然印字部的点的半径小,但印字部的点具有变形的圆形,印字适应性差。

[0320] 符号说明

[0321] 1:基材层;2:粘接剂层;3:阻隔层;4:热熔接性树脂层;5:粘接层。

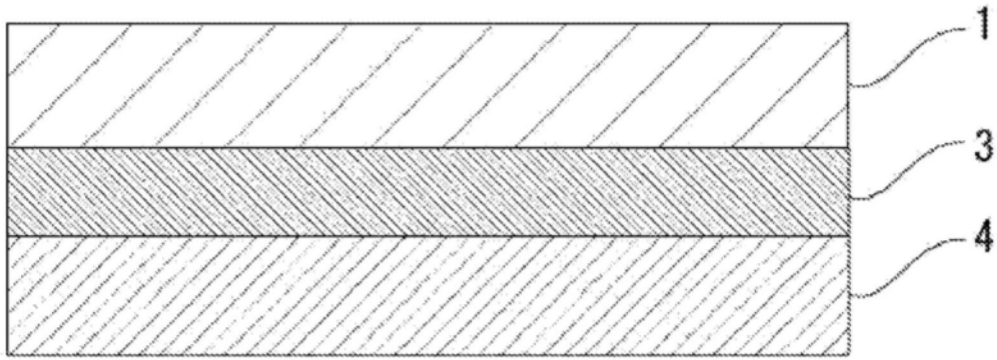


图1

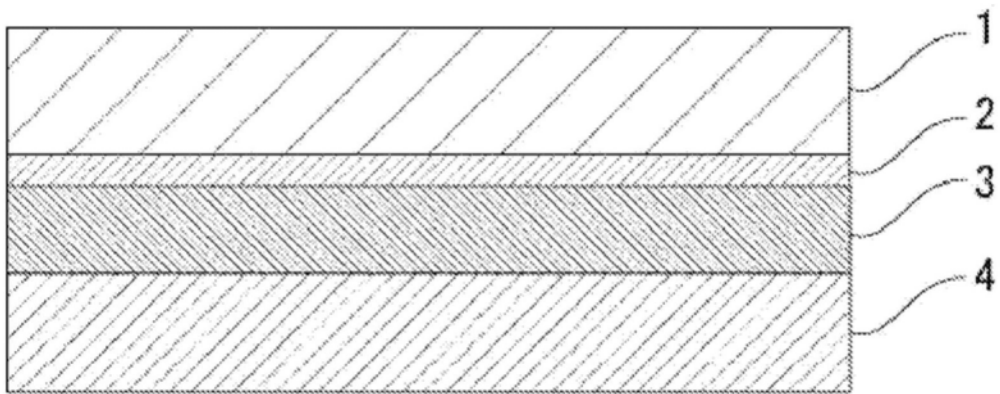


图2

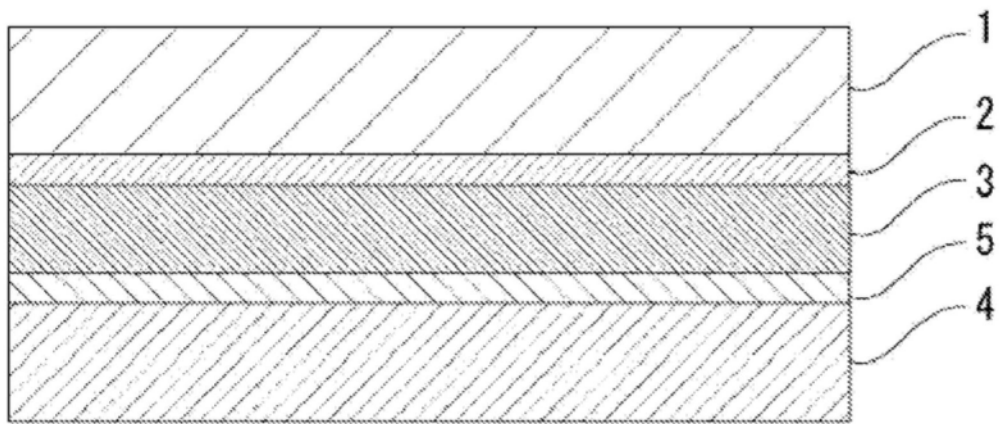


图3

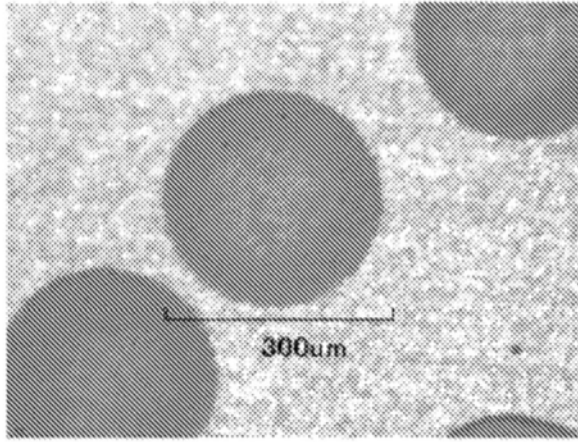


图4

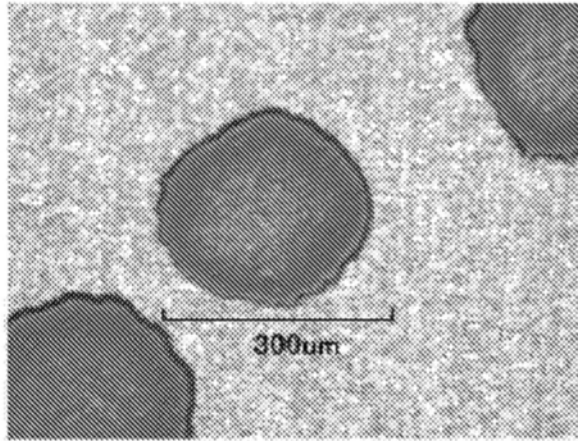


图5