(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119096397 A
(43)申请公布日 2024.12.06

(21)申请号 202380036392.4
(22)申请日 2023.04.28
(30)优先权数据
2022-074304 2022.04.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/016974 2023.04.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/210828 JA 2023.11.02
(71)申请人 大日本印刷株式会社
地址 日本
(72)发明人 加藤贵大 沟尻诚
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 程采
(51)Int.Cl.
H01M 50/198(2006.01)
H01M 50/105(2006.01)
H01M 50/129(2006.01)
H01M 50/178(2006.01)
H01M 50/184(2006.01)
H01M 50/193(2006.01)
H01M 50/197(2006.01)

权利要求书3页 说明书30页 附图4页

(54)发明名称

金属端子用粘接性膜及其制造方法、带有金属端子用粘接性膜的金属端子、蓄电器件用外包装材料、具有蓄电器件用外包装材料和金属端子用粘接性膜的套件、以及蓄电器件及其制造方法

(57)摘要

本发明涉及介于与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子和封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料之间的金属端子用粘接性膜,形成上述金属端子用粘接性膜的至少一侧表面的树脂层A含有酸改性聚烯烃,使用X射线衍射装置在下述条件下对于对上述金属端子用粘接性膜进行了200℃、0.25MPa、16秒的加热后的上述树脂层A测得的结晶度为11以上。(测定条件)·X射线照射角度设为相对于上述树脂层A的上述表面(0°)为0.09°。·测定范围设为从上述树脂层A的上述表面到深度5μm的范围。·X射线探测器的相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

CN 119096397 A

1.一种金属端子用粘接性膜,其特征在于,

所述金属端子用粘接性膜介于与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子和封装所述蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料之间,

形成所述金属端子用粘接性膜的至少一侧表面的树脂层A含有酸改性聚烯烃,

使用X射线衍射装置在下述条件下对于对所述金属端子用粘接性膜进行了200℃、0.25MPa、16秒的加热后的所述树脂层A测得的结晶度为11以上,

测定条件:

·X射线照射角度设为相对于所述树脂层A的所述表面0°为0.09°,

·测定范围设为从所述树脂层A的所述表面到深度5μm的范围,

·X射线探测器的相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

2.根据权利要求1所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于,

所述树脂层A在利用红外光谱法进行分析时检测到来自马来酸酐的峰。

3.根据权利要求1或2所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于,

所述树脂层A中海岛结构的岛部比率的偏在度为2.0以下。

4.根据权利要求1或2所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于,

所述树脂层A的所述加热后的取向度为1.0以上。

5.根据权利要求1或2所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于,

所述金属端子用粘接性膜由聚烯烃系树脂形成。

6.根据权利要求1或2所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于,

所述金属端子用粘接性膜由依次具有配置在所述金属端子侧的第一树脂层、中间层和配置在所述蓄电器件用外包装材料侧的第二树脂层的叠层体构成,

所述第一树脂层为所述树脂层A。

7.根据权利要求6所述的金属端子用粘接性膜,其特征在于,

使用X射线衍射装置在下述条件下对所述中间层测得的结晶度为7.0以上,

·X射线照射角度设为相对于所述中间层的表面0°为0.19°和0.22°,

·X射线探测器的相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

8.一种金属端子用粘接性膜的制造方法,其特征在于,

所述金属端子用粘接性膜介于与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子和封装所述蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料之间,

形成所述金属端子用粘接性膜的至少一侧表面的树脂层A含有酸改性聚烯烃,

使用X射线衍射装置在下述条件下对于对所述金属端子用粘接性膜进行了200℃、0.25MPa、16秒的加热后的所述树脂层A测得的结晶度为11以上,

测定条件:

·X射线照射角度设为相对于所述树脂层A的所述表面0°为0.09°,

·测定范围设为从所述树脂层A的所述表面到深度5μm的范围,

·X射线探测器的相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

9.一种在金属端子上装配权利要求1或2所述的金属端子用粘接性膜而形成的带有金属端子用粘接性膜的金属端子。

10.一种蓄电器件,其特征在于,包括:

至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;

封装所述蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料;和

分别与所述正极和所述负极电连接并伸出到所述蓄电器件用外包装材料的外侧的金属端子,

在所述金属端子与所述蓄电器件用外包装材料之间存在金属端子用粘接性膜,

使用X射线衍射装置在下述条件下对所述金属端子用粘接性膜的所述树脂层A测得的结晶度为11以上,

测定条件:

• X射线照射角度设为相对于所述树脂层A的所述表面0°为0.09°,

• 测定范围设为从所述树脂层A的所述表面到深度5μm的范围,

• 探测器使用R-AXIS,相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

11.一种蓄电器件的制造方法,其特征在于,

所述蓄电器件包括:

至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;

封装所述蓄电器件元件的所述蓄电器件用外包装材料;和

分别与所述正极和所述负极电连接并伸出到所述蓄电器件用外包装材料的外侧的所述金属端子,

该制造方法包括使权利要求1或2所述的金属端子用粘接性膜介于所述金属端子与所述蓄电器件用外包装材料之间,利用所述蓄电器件用外包装材料封装所述蓄电器件元件的工序。

12.一种用于蓄电器件的蓄电器件用外包装材料,其特征在于,

所述蓄电器件包括:

至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;

封装所述蓄电器件元件的所述蓄电器件用外包装材料;和

分别与所述正极和所述负极电连接并伸出到所述蓄电器件用外包装材料的外侧的所述金属端子,

在所述金属端子与所述蓄电器件用外包装材料之间存在金属端子用粘接性膜,

所述金属端子用粘接性膜为权利要求1或2所述的金属端子用粘接性膜,

所述蓄电器件用外包装材料由至少具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成。

13.一种套件,其特征在于,

包括用于蓄电器件的蓄电器件用外包装材料和权利要求1或2所述的金属端子用粘接性膜,

所述蓄电器件包括:

至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;

封装所述蓄电器件元件的所述蓄电器件用外包装材料;和

分别与所述正极和所述负极电连接并伸出到所述蓄电器件用外包装材料的外侧的所述金属端子,

在使用时,以所述金属端子用粘接性膜介于所述金属端子与所述蓄电器件用外包装材料之间的方式使用。

金属端子用粘接性膜及其制造方法、带有金属端子用粘接性膜的金属端子、蓄电器件用外包装材料、具有蓄电器件用外包装材料和金属端子用粘接性膜的套件、以及蓄电器件及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属端子用粘接性膜及其制造方法、带有金属端子用粘接性膜的金属端子、蓄电器件用外包装材料、具有蓄电器件用外包装材料和金属端子用粘接性膜的套件、以及蓄电器件及其制造方法。

背景技术

[0002] 目前已开发了各种类型的蓄电器件,但是,在所有的蓄电器件中,为了封装电极和电解质等的蓄电器件元件,蓄电器件用外包装材料是不可欠缺的部件。以往,作为蓄电器件用外包装材料大多使用金属制的蓄电器件用外包装材料,而近年来伴随电动汽车、混合动力电动汽车、电脑、照相机、便携式电话等的高性能化,蓄电器件要求多样的形状,还要求薄型化和轻量化。然而,目前大多使用的金属制的蓄电器件用外包装材料存在难以应对形状的多样化、而且轻量化也有极限的缺点。

[0003] 于是,近年来,作为容易加工成多样的形状且能够实现薄型化和轻量化的蓄电器件用外包装材料,提出了依次叠层有基材层/粘接层/阻隔层/热熔接性树脂层的叠层片。在使用这样的叠层膜状的蓄电器件用外包装材料时,在使位于蓄电器件用外包装材料的最内层的热熔接性树脂层彼此相对的状态下,通过热封使蓄电器件用外包装材料的周缘部热熔接,由此,利用蓄电器件用外包装材料将蓄电器件元件封装。

[0004] 金属端子从蓄电器件用外包装材料的热封部分伸出,利用蓄电器件用外包装材料封装的蓄电器件元件通过与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子与外部电连接。即,在蓄电器件用外包装材料被热封的部分中,存在金属端子的部分在金属端子被热熔接性树脂层夹持的状态下被热封。由于金属端子和热熔接性树脂层彼此由不同种类的材料构成,因此,在金属端子与热熔接性树脂层的界面处密合性容易下降。

[0005] 因此,在金属端子与热熔接性树脂层之间,为了提高它们的密合性等目的,有时配置有粘接性膜。作为这样的粘接性膜,例如可以列举专利文献1中记载的粘接性膜。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2015-79638号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术问题

[0010] 本发明的主要目的在于提供一种介于与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子和封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料之间、与金属端子的密合性好的金属端子用粘接性膜。本发明的目的还在于提供该金属端子用粘接性膜的制造方法、带有金属端

子用粘接性膜的金属端子、蓄电器件用外包装材料、具有蓄电器件用外包装材料和该金属端子用粘接性膜的套件、蓄电器件以及该蓄电器件的制造方法。

[0011] 用于解决技术问题的技术方案

[0012] 本发明的发明人为了解决上述技术问题而进行了深入研究。结果发现,一种金属端子用粘接性膜,其介于与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子和封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料之间,形成其至少一侧表面的树脂层A含有酸改性聚烯烃,且使用X射线衍射装置在规定条件下对于对金属端子用粘接性膜进行了200℃、0.25MPa、16秒的加热后的树脂层A的上述表面测得的结晶度为11以上,该金属端子用粘接性膜的树脂层A侧的表面对金属端子的密合性好。本发明是基于上述认知进一步反复进行研究而完成的。

[0013] 即,本发明提供以下所揭示的方式的发明。

[0014] 一种金属端子用粘接性膜,其介于与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子和封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料之间,其中,上述金属端子用粘接性膜的形成至少一侧表面的树脂层A含有酸改性聚烯烃,

[0015] 使用X射线衍射装置在下述条件下对于对上述金属端子用粘接性膜进行了200℃、0.25MPa、16秒的加热后的上述树脂层A的上述表面测得的结晶度为11以上。

[0016] (测定条件)

[0017] • X射线照射角度设为相对于上述树脂层A的上述表面(0°)为0.09°。

[0018] • 测定范围设为从上述树脂层A的上述表面到深度5μm的范围。

[0019] • X射线探测器的相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

[0020] 发明的效果

[0021] 根据本发明,能够提供一种金属端子用粘接性膜,其介于与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子和封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料之间,对金属端子的密合性好。而且,本发明的目的还在于提供该金属端子用粘接性膜的制造方法、带有金属端子用粘接性膜的金属端子、蓄电器件用外包装材料、具有蓄电器件用外包装材料和金属端子用粘接性膜的套件、以及蓄电器件及其制造方法。

附图说明

[0022] 图1是本发明的蓄电器件的俯视示意图。

[0023] 图2是图1中的A-A'线的截面示意图。

[0024] 图3是图1中的B-B'线的截面示意图。

[0025] 图4是本发明的金属端子用粘接性膜的截面示意图。

[0026] 图5是本发明的金属端子用粘接性膜的截面示意图。

[0027] 图6是本发明的金属端子用粘接性膜的截面示意图。

[0028] 图7是本发明的金属端子用粘接性膜的截面示意图。

[0029] 图8是本发明的蓄电器件用外包装材料的截面示意图。

具体实施方式

[0030] 本发明的金属端子用粘接性膜是介于与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子

和封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料之间的金属端子用粘接性膜,其特征在于,形成金属端子用粘接性膜的至少一侧表面的树脂层A含有酸改性聚烯烃,而且,使用X射线衍射装置在下述条件下对于对上述金属端子用粘接性膜进行了200℃、0.25MPa、16秒的加热后的树脂层A测得的结晶度为11以上。

[0031] (测定条件)

[0032] • X射线照射角度设为相对于上述树脂层A的上述表面(0°)为0.09°。

[0033] • 测定范围设为从上述树脂层A的上述表面到深度5μm的范围。

[0034] • X射线探测器的相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

[0035] 本发明的金属端子用粘接性膜因具有这样的特征,对金属端子的密合性好。

[0036] 此外,本发明的蓄电器件包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;封装该蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料;和分别与正极及负极电连接并伸出到蓄电器件用外包装材料的外侧的金属端子,其特征在于,在金属端子与蓄电器件用外包装材料之间存在本发明的金属端子用粘接性膜。

[0037] 以下对本发明的金属端子用粘接性膜及其制造方法、蓄电器件及其制造方法进行详细说明。

[0038] 其中,在本说明书中,关于数值范围,“~”所示的数值范围表示“以上”、“以下”。例如2~15mm这样的表述意指2mm以上15mm以下。在本发明中分段记载的数值范围中,某数值范围所记载的上限值或下限值可以替换为其它分段记载的数值范围的上限值或下限值。此外,单独记载的上限值和上限值、上限值和下限值、或下限值和下限值的组合也可以分别形成数值范围。此外,在本发明所记载的数值范围中,某数值范围所记载的上限值或下限值也可以替换为实施例所示的值。

[0039] 1.金属端子用粘接性膜

[0040] 本发明的金属端子用粘接性膜介于与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子和封装蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料之间。具体而言,例如,如图1至图3所示那样,本发明的金属端子用粘接性膜1介于与蓄电器件元件4的电极电连接的金属端子2和封装蓄电器件元件4的蓄电器件用外包装材料3之间。并且,金属端子2伸出到蓄电器件用外包装材料3的外侧,在被热封的蓄电器件用外包装材料3的周缘部3a,隔着金属端子用粘接性膜1被蓄电器件用外包装材料3夹持。

[0041] 其中,在本发明中,金属端子用粘接性膜与金属端子的预粘接工序例如在温度140~160℃左右、压力0.01~1.0MPa左右、时间3~15秒左右、次数3~6次左右的条件下进行,正式粘接工序例如在温度160~240℃左右、压力0.01~1.0MPa左右、时间3~15秒左右、次数1~3次左右的条件下进行。另外,作为将带有金属端子用粘接性膜的金属端子配置在蓄电器件用外包装材料上进行热封时的加热温度,通常在180~210℃左右的范围,作为压力通常在1.0~5.0MPa左右、时间1~5秒左右、次数1次左右的条件下进行。

[0042] 本发明的金属端子用粘接性膜1为了提高金属端子2与蓄电器件用外包装材料3的密合性而设置。通过金属端子2与蓄电器件用外包装材料3的密合性提高,蓄电器件元件4的密封性提升。如上所述,在将蓄电器件元件4热封时,以与蓄电器件元件4的电极电连接的金属端子2伸出到蓄电器件用外包装材料3的外侧的方式,将蓄电器件元件封装。此时,由金属

形成的金属端子2、和位于蓄电器件用外包装材料3的最内层的热熔接性树脂层35(由聚烯烃等热熔接性树脂形成的层)由不同种类的材料形成,因此,在不使用这种粘接性膜的情况下,在金属端子2与热熔接性树脂层35的界面处,蓄电器件元件的密封性容易下降。

[0043] [树脂层A]

[0044] 本发明的金属端子用粘接性膜1至少具有树脂层A。树脂层A形成金属端子用粘接性膜1的至少一侧的表面,是最外层。即,本发明的金属端子用粘接性膜1包含至少1层树脂层A,并且金属端子用粘接性膜1的表面中,至少一侧的表面由树脂层A形成。以实现本发明的效果为限,本发明的金属端子用粘接性膜1可以如图4所示为单层,也可以如图5～7所示为多层。

[0045] 在本发明的金属端子用粘接性膜1为单层的情况下,金属端子用粘接性膜1由树脂层A形成,金属端子侧的表面和蓄电器件用外包装材料的表面由该树脂层A形成。在该情况下,形成金属端子用粘接性膜1的蓄电器件用外包装材料侧表面的树脂与形成金属端子侧表面的树脂为通用树脂(即构成树脂层A的树脂)。其中,形成金属端子用粘接性膜1的蓄电器件用外包装材料侧表面的树脂与形成金属端子侧表面的树脂通用是指:这些树脂中的成分中,例如有80质量%以上相同、90质量%以上相同、95质量%以上相同、100质量%相同等。

[0046] 在本发明的金属端子用粘接性膜1为多层的情况下,只要至少1层由树脂层A形成即可。例如,如图5所示,在本发明的金属端子用粘接性膜1为双层结构的情况下,金属端子用粘接性膜1是第一树脂层12a和第二树脂层12b的叠层体。如后所述,在本发明中,这些层中的第一树脂层12a由树脂层A形成。在本发明的金属端子用粘接性膜1为多层的情况下,形成蓄电器件用外包装材料侧表面的树脂与形成金属端子侧表面的树脂也可以为通用树脂。

[0047] 例如,如图6所示,在本发明的金属端子用粘接性膜1为三层结构的情况下,金属端子用粘接性膜1是第一树脂层12a、中间层11和第二树脂层12b依次叠层的叠层体。在本发明中,第一树脂层12a构成金属端子侧的表面,第二树脂层12b构成蓄电器件用外包装材料侧的表面。

[0048] 构成本发明的金属端子用粘接性膜1的金属端子侧表面的树脂层A具有与金属(构成金属端子的金属)热熔接的性能。因此,在使用本发明的金属端子用粘接性膜1时,优选将树脂层A配置在金属端子侧使用。因此,在本发明中,第一树脂层12a和第二树脂层12b中至少第一树脂层12a由树脂层A形成。

[0049] 本发明的金属端子用粘接性膜1的蓄电器件用外包装材料侧的表面(例如第二树脂层12b)具有与后述热熔接性树脂层热熔接的性能。树脂层A还具有与后述热熔接性树脂层热熔接的性能。

[0050] 树脂层A是含有酸改性聚烯烃的层。从更好地表现出本发明效果的角度出发,树脂层A优选由酸改性聚烯烃形成。即,树脂层A更适合由酸改性聚烯烃膜形成。

[0051] 作为酸改性聚烯烃,没有特别限制,只要是经过酸改性的聚烯烃即可,优选列举由不饱和羧酸或其酸酐接枝改性的聚烯烃。

[0052] 作为被酸改性的聚烯烃,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(例如丙烯和乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如丙烯和乙烯的无规共聚物)等结晶性或非晶性的聚丙

烯;乙烯-丁烯-丙烯的三元聚合物等。在这些聚烯烃中,优选列举聚乙烯和聚丙烯,特别优选聚丙烯。

[0053] 此外,被酸改性的聚烯烃也可以是环状聚烯烃。例如,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α,β—不饱和羧酸或其酸酐进行共聚,或者使α,β—不饱和羧酸或其酸酐与环状聚烯烃嵌段聚合或接枝聚合而得到的聚合物。

[0054] 被酸改性的环状聚烯烃是烯烃与环状单体的共聚物,作为成为上述环状聚烯烃的结构单体的烯烃,例如可以列举乙烯、丙烯、4—甲基—1—戊烯、丁二烯、异戊二烯等。此外,作为成为上述环状聚烯烃的结构单体的环状单体,例如可以列举降冰片烯等环状烯烃;具体可以列举环戊二烯、二环戊二烯、环已二烯、降冰片二烯等环状二烯等。在这些聚烯烃中,优选列举环状烯烃,进一步优选列举降冰片烯。作为结构单体,还可以列举苯乙烯。

[0055] 作为酸改性所使用的羧酸或其酸酐,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。树脂层A优选在利用红外光谱法进行分析时检测到来自马来酸酐的峰。例如,利用红外光谱法对马来酸酐改性聚烯烃进行测定时,在波数1760cm^{-1}附近和波数1780cm^{-1}附近检测到来自马来酸酐的峰。在树脂层A是由马来酸酐改性聚烯烃构成的层的情况下,在利用红外光谱法进行测定时,检测到来自马来酸酐的峰。但是,如果酸改性度低,则有时峰变小而检测不到。在这种情况下,能够利用核磁共振分光法进行分析。

[0056] 对上述金属端子用粘接性膜进行了200℃、0.25MPa、16秒的加热后的树脂层A的使用X射线衍射装置在下述条件下测得的结晶度为11以上。从更好地表现出本发明效果的角度出发,该结晶度优选为约12以上,且优选为约30以下、更优选为约20以下、进一步优选为约15以下。作为优选范围,可以列举11～30左右、11～20左右、11～15左右、12～30左右、12～20左右、12～15左右。

[0057] <加热后的树脂层A的结晶度的测定>

[0058] 对金属端子用粘接性膜进行的200℃、0.25MPa、16秒的加热具体如下所述。将金属端子用粘接性膜裁切成长度50mm、宽度20mm。在将聚四氟乙烯膜(PTFE膜,厚度100μm)置于该叠层体之上(利用PTFE膜覆盖金属端子用粘接性膜的表面)的状态下,放置在已加热至200℃的压力机上(树脂层A在加热板侧),并放置硅酮海绵片材,以压力0.25MPa静置16秒,将粘接性膜加热。将加热后的叠层体自然冷却至25℃。

[0059] 接着,使用X射线衍射装置(例如Aichi Synchrotron Radiation Center.,商品名BL8S3 Beamline)在下述条件下对加热后的树脂层A测定结晶度。

[0060] (测定条件)

[0061] • X射线照射角度设为相对于上述树脂层A的上述表面(0°)为0.09°。

[0062] • 测定范围设为从上述树脂层A的上述表面到深度5μm的范围。

[0063] • 作为X射线探测器,例如使用R-AXIS,相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

[0064] (树脂层A的解析)

[0065] 使用X射线散射数据解析用软件FI2D,从二维探测器的光谱数据中截取方位角80deg～100deg的数据在方位角方向积分,得到显示相对于衍射角2θ的强度值的一维光谱。再在一维光谱上将通过2θ＝4.0deg和2θ＝16.0deg这两点之间的直线作为背景减去。此后,将非晶成分的光谱强度值A规定为A:2θ＝8.8deg～9.8deg区域内强度值最小的值,四个晶

面的结晶峰强度值P1、P2、P3、P4如下规定。

[0066] P1:位于2θ＝7.0deg～9.2deg区域内的峰的峰顶强度值

[0067] P2:位于2θ＝9.2deg～10.6deg内的峰的峰顶强度值

[0068] P3:位于2θ＝10.6deg～12.0deg内的峰的峰顶强度值

[0069] P4:位于2θ＝12.0deg～14.0deg内的峰的峰顶强度值

[0070] 结晶度C规定为C＝(P1+P2+P3+P4)/A,

[0071] 取向度D规定为D＝P2/P4。

[0072] 作为调节含有酸改性聚烯烃的树脂层A的上述加热后的结晶度的方法,可以列举例如形成树脂层A时的成型方法(例如挤出法、吹胀法等成型方法的种类或冷却温度、冷却时间、线速度、间隙)、树脂配比的调节、树脂种类的选择、200℃、16秒、0.25MPa时的冷却温度、冷却时间等。例如,在选择缓慢冷却或高密度树脂时,存在结晶度增高的趋势,而选择骤冷或低密度树脂时,存在结晶度降低的趋势,因此可以进行调节使得加热后的树脂层A的结晶度在上述范围内。

[0073] 在本发明的金属端子用粘接性膜1中,通过将构成金属端子用粘接性膜1的至少一侧表面的含有酸改性聚烯烃的树脂层A的上述结晶度设定为11以上这样的较高的值,能够表现出对金属端子的优异的密合性。认为其理由如下。即,测定树脂层A的结晶度之前的加热条件(200℃、0.25MPa、16秒)是树脂层A与金属端子热熔接的条件。通过将加热后的树脂层A的结晶度设定为较高的值,加热后的树脂层A与金属端子密合的表面部分具有适当的结晶性,对金属端子的形状有适当的随形性(换言之,既不过硬也不过软),结果,能够表现出对金属端子的优异的密合性。而且,通过将加热后的树脂层A的结晶度设定在上述特定范围内,还能够适当提高电解液浸渍后的密封强度(后述“对金属端子的密封强度(电解液浸渍后)”)。认为其理由如下。即,通过将加热后的树脂层A的结晶度设定在上述特定范围内,加热后的树脂层A与金属端子密合的表面部分具有适当的结晶性,因而对金属端子的形状有适当的随形性(换言之,既不过硬也不过软),加热后的树脂层A与金属端子之间不易产生间隙,电解液不易渗入树脂层A与金属端子的界面,结果,能够适当地提高电解液浸渍后的密封强度。

[0074] 另外,从更好地表现本发明效果的角度出发,上述加热后的树脂层A中海岛结构的岛部比率的偏在度优选为约2.0以下、更优选为约1.5以下、进一步优选为约1.0以下,最优选下限为0,作为优选的范围,可以列举0～2.0、0～1.5、0～1.0、0～0.8、0～0.5、0～0.3。此外,通过使上述加热后的树脂层A的岛部比率的偏在度在约2.0以下、优选约1.5以下、更优选约1.0以下、进一步优选约0.8以下、更进一步优选0.5以下、再进一步优选0.3以下,能够适当地提高本发明的金属端子用粘接性膜1与金属端子密封之后浸渍到电解液后的密封强度(后述“对金属端子的密封强度(电解液浸渍后)”)。该岛部比率的偏在度是按照以下测定方法测得的值。

[0075] <加热后的树脂层A的岛部比率的偏在度的测定>

[0076] [预处理条件]

[0077] • 将样品裁切成条状并用热固性树脂包埋(50℃,24小时)

[0078] • 修整后Ru染色

[0079] • 使用超薄切片机制作截面(使用金刚石刀:精加工厚度80nm)

[0080] • Os涂层(1～3nm)

[0081] [SEM观察条件]

[0082] • 测定装置:市售SEM(例如株式会社日立高新技术制S-4800TYPE II)

[0083] • 加速电压:5.0kV

[0084] • 发射电流:20μA

[0085] • W.D:5mm

[0086] • 探测仪:Upper+H.A

[0087] • 测定倍率:10k倍

[0088] • 分辨率:256dpi

[0089] [图像处理条件]

[0090] 对电子显微镜图像实施以下图像处理,得到二值化图像。

[0091] 图像处理可以使用Python图像处理库OpenCV。图像处理条件如下所示。

[0092] 1.高斯滤波器(内核大小5px×5px)

[0093] 2.将测定图像在纵向和横向上放大到8倍(补全方法=CUBIC)

[0094] 3.使用fastNIMeansDenoising函数去除噪点(设为背景色=黑色,fastNIMeansDenoising函数的参数为h=10,hForColorComponents=10,templateWindowSize=7,searchWindowSize=21)

[0095] 4.按照亮部为白色、暗部为黑色进行二值化(阈值=Otsu的阈值)

[0096] 5.形态学变换-Open处理(内核大小=45px×15px)

[0097] 6.噪点去除(除去面积625px^2以下的黑色部分)

[0098] 7.噪点去除(除去面积75px^2以下的白色部分)

[0099] 8.噪点去除(除去面积10000px^2以下的黑色部分)

[0100] 9.形态学变换-Open处理(内核大小=65px×25px)

[0101] 10.形态学变换-CLOSE处理(内核大小=25px×1px)

[0102] 从所得到的二值化图像截取504px×504px(相当于1μm×1μm视场角),将该区域中白色部分的比率作为W(%)。

[0103] 截取任意40处计算上述白色部分的比率W,用40处W的标准偏差除以W在40处的W的平均值,将所得到的值规定为海岛结构的偏在度L。

[0104] 作为调节含有酸改性聚烯烃的上述加热后的树脂层A的岛部比率的偏在度的方法,可以列举例如形成树脂层A时的成型方法(例如挤出法、吹胀法等成型方法的种类或冷却温度、冷却时间、线速度)、树脂配比的调节等。例如,存在骤冷、加快线速度、增加形成树脂的岛部的成分的情况下,岛部比率容易出现偏在,而在缓慢冷却、减慢线速度、减少形成树脂的岛部的成分的情况下,岛部比率不容易出现偏在的趋势,因而可以进行调节以使得加热后的树脂层A的岛部比率的偏在度减小。

[0105] 在本发明的金属端子用粘接性膜1中,通过上述加热后的树脂层A的上述结晶度为11以上,且构成金属端子用粘接性膜1的至少一侧表面的含有酸改性聚烯烃的上述加热后的树脂层A的海岛结构的岛部比率的偏在度为约0.5以下,还能够更适当地提高浸渍到电解液后的密封强度(后述“对金属端子的密封强度(电解液浸渍后)”)。认为其理由如下。即,关于树脂层A的岛部,海部与岛部通常由不同树脂形成,例如在树脂层A由酸改性聚丙烯(截面

具有树脂的海岛结构)形成的情况下,通常海部由酸改性聚丙烯成分形成,岛部由聚乙烯成分形成。岛部的聚乙烯部分的密度比海部的酸改性聚丙烯部分的密度小,体积膨胀系数、粘性、电解液的膨润性等也与海部不同。因此,在岛部在上述加热后的树脂层A的截面上的偏在大时,电解液渗透至上述加热后的树脂层A后的性能也会出现偏在,导致加热后的树脂层A的机械强度容易降低。在本发明中,通过将上述加热后的树脂层A的海岛结构的岛部比率的偏在度设定在约0.5以下,岛部在上述加热后的树脂层A的截面上的偏在减小,可以认为电解液浸渍后的密封强度提高。

[0106] 另外,从更好地表现出本发明效果的角度出发,加热后的树脂层A中取向度优选为约1.0以上、更优选为约1.1以上、进一步优选为约1.2以上、更进一步优选为约1.3以上,优选上限为2.0,作为优选范围,可以列举1.0~2.0左右、1.1~2.0左右、1.2~2.0左右、1.3~2.0左右。此外,通过加热后的树脂层A的取向度为约1.2以上,能够适当地提高将本发明的金属端子用粘接性膜1与金属端子密封之后浸渍到电解液后的密封强度(后述“对金属端子的密封强度(电解液浸渍后)”。该取向度是按照以下的测定方法测得的值。

[0107] <加热后的树脂层A的取向度的测定>

[0108] 使用X射线衍射装置(例如Aichi Synchrotron Radiation Center.,商品名BL8S3Beamline)在下述条件下测定结晶度。

[0109] (测定条件:树脂层A)

[0110] • X射线照射角度设为相对于上述树脂层A的上述表面(0°)为0.09°。

[0111] • 测定范围设为从上述树脂层A的上述表面到深度5μm的范围。

[0112] • 作为X射线探测器,例如使用R-AXIS,相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

[0113] (树脂层A的解析)

[0114] 使用X射线散射数据解析用软件FI2D,从二维探测器的光谱数据中截取方位角80deg~100deg的数据在方位角方向积分,得到显示相对于衍射角2θ的强度值的一维光谱。再在一维光谱上将通过2θ=4.0deg和2θ=16.0deg这两点之间的直线作为背景减去。此后,将非晶成分的光谱强度值A规定为A:2θ=8.8deg~9.8deg区域内强度值最小的值,四个晶面的结晶峰强度值P1、P2、P3、P4如下规定。

[0115] P1:位于2θ=7.0deg~9.2deg区域内的峰的峰顶强度值

[0116] P2:位于2θ=9.2deg~10.6deg内的峰的峰顶强度值

[0117] P3:位于2θ=10.6deg~12.0deg内的峰的峰顶强度值

[0118] P4:位于2θ=12.0deg~14.0deg内的峰的峰顶强度值

[0119] 结晶度C规定为C=(P1+P2+P3+P4)/A,

[0120] 取向度D规定为D=P2/P4。

[0121] 树脂层A可以由一种树脂成分单独形成,也可以由两种以上的树脂成分组合的掺混聚合物形成。从成膜性的角度出发,树脂层A优选由两种以上的树脂成分组合的掺混聚合物形成。在形成掺混聚合物的情况下,树脂层A优选以酸改性聚丙烯为主要成分(50重量%以上的成分)、50质量%以下为其它树脂(从提高柔软性的角度出发,优选聚乙烯)。另一方面,从树脂层A的耐电解液性的角度出发,树脂层A优选单独含有酸改性聚丙烯作为树脂。

[0122] 树脂层A根据需要可以含有公知的添加剂。

[0123] 例如,树脂层A可以根据需要含有填充剂。通过树脂层A含有填充剂,填充剂起到作为隔离层(spacer)的功能,因此能够有效抑制金属端子2与蓄电器件用外包装材料3的阻隔层33之间的短路。作为填充剂的粒径,可以列举0.1～35μm左右、优选5.0～30μm左右、更优选10～25μm左右的范围。另外,作为填充剂的含量,相对于形成树脂层A的树脂成分100质量份,分别可以列举5～30质量份左右、更优选10～20质量份左右。

[0124] 作为填充剂,无机系、有机系均可使用。作为无机系填充剂,例如可以列举碳(炭、石墨)、二氧化硅、氧化铝、钛酸钡、氧化铁、碳化硅、氧化锆、硅酸锆、氧化镁、氧化钛、铝酸钙、氢氧化钙、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙等。此外,作为有机系填充剂,例如可以列举含氟树脂、酚醛树脂、尿素树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、苯并胍胺-甲醛缩合物、三聚氰胺-甲醛缩合物、聚甲基丙烯酸甲酯交联物、聚乙烯交联物等。从形状的稳定性、刚性、内容物耐性的方面出发,优选氧化铝、二氧化硅、含氟树脂、丙烯酸树脂、苯并胍胺-甲醛缩合物,其中,特别更优选球状的氧化铝、二氧化硅。作为填充剂向形成树脂层A的树脂成分中的混合方法,能够采用:预先利用班伯里混合机等将两者熔融掺混使其母胶化,再将母胶化后的物质设为规定混合比的方法;与树脂成分直接混合的方法等。

[0125] 此外,树脂层A可以根据需要含有颜料。作为颜料,能够使用无机系的各种颜料。作为颜料的具体例,优选例示在上述填充剂中例示的碳(炭、石墨)。碳(炭、石墨)是通常在蓄电器件的内部使用的材料,没有对于电解液溶出的顾虑。并且,着色效果好,能够以不损害粘接性的程度的添加量获得充分的着色效果,并且不会因热而熔融,能够提高添加后的树脂的表观熔融粘度。并且,防止在热粘接时(热封时)加压部变薄,能够赋予蓄电器件用外包装材料与金属端子之间的优异的密封性。

[0126] 在树脂层A中添加颜料的情况下,作为其添加量,例如在使用了粒径约为0.03μm的炭黑的情况下,相对于形成树脂层A的树脂成分100质量份,分别可以列举0.05～0.3质量份左右、优选0.1～0.2质量份左右。通过在树脂层A中添加颜料,能够利用传感器检测金属端子用粘接性膜1的有无,或者能够通过目视检查。另外,在树脂层A中添加填充剂和颜料的情况下,可以在同一树脂层A中添加填充剂和颜料,但是从不损害金属端子用粘接性膜1的热熔接性的角度出发,优选填充剂和颜料分开添加到不同层(例如后述的第一树脂层12a、第二树脂层12b、中间层11等)中。

[0127] 从更好地表现本发明效果的角度出发,树脂层A的熔融峰温度优选为125℃以上、更优选为约130℃以上、进一步优选为约135℃以上。从同样的角度出发,该熔融峰温度例如为180℃以下、优选为175℃以下、更优选为170℃以下、进一步优选为约165℃以下、更进一步优选为约160℃以下。作为该熔融峰温度的优选范围,可以列举125～180℃左右、125～175℃左右、125～170℃左右、125～165℃左右、125～160℃左右、130～180℃左右、130～175℃左右、130～170℃左右、130～165℃左右、130～160℃左右、135～180℃左右、135～175℃左右、135～170℃左右、135～165℃左右、135～160℃左右。在本发明中,熔融峰温度的测定方法如下。

[0128] <熔融峰温度的测定>

[0129] 按照JISK7121:2012(塑料的转变温度的测定方法(JISK7121:1987的补充1))的规定对各测定样品测定熔融峰温度。测定使用差示扫描量热仪(DSC,例如T.A.Instruments公司制差示扫描量热仪Q200)进行。将测定样品以－50℃保持15分钟后,以10℃/min的升温速

度从－50℃升温到210℃,测定第一次的熔融峰温度P(℃)之后,以210℃保持10分钟。接着,以10℃/min的降温速度从210℃降温至－50℃,保持15分钟。再以10℃/min的升温速度从－50℃升温至210℃,测定第二次的熔融峰温度Q(℃)。其中,氮气的流量为50ml/min。按照以上步骤,求出第一次测定的熔融峰温度P(℃)和第二次测定的熔融峰温度Q(℃),采用按照以上步骤第一次测定的熔融峰温度P(℃)值。

[0130] 在本发明的金属端子用粘接性膜1由树脂层A单层构成的情况下,后述金属端子用粘接性膜1的总厚度对应于树脂层A的厚度。

[0131] 另外,在本发明的金属端子用粘接性膜1由多层构成的情况下,从更好地实现本发明效果的角度出发,树脂层A的厚度优选为约10μm以上、更优选为约15μm以上、进一步优选为约20μm以上,且优选为约120μm以下、更优选为约100μm以下、进一步优选为约80μm以下。作为树脂层A的厚度的优选范围,可以列举10～120μm左右、10～100μm左右、10～80μm左右、15～120μm左右、15～100μm左右、15～80μm左右、20～120μm左右、20～100μm左右、20～80μm左右。从提高金属端子用粘接性膜的绝缘性的角度出发,树脂层A的厚度优选为约55μm以上、更优选为约60μm以上,且优选为约100μm以下、更优选为约90μm以下,作为优选范围,可以列举55～100μm左右、55～90μm左右、60～100μm左右、60～90μm左右。其中,在本发明的金属端子用粘接性膜1包括多层树脂层A的情况下,各树脂层A的厚度分别优选为上述厚度。

[0132] 如上所述,本发明的金属端子用粘接性膜1例如图6所示,可以形成为至少第一树脂层12a、中间层11和第二树脂层12b依次叠层的结构。在该结构中,由于第一树脂层12a配置在金属端子2一侧,因此至少第一树脂层12a成为树脂层A。另外,第二树脂层12b配置在蓄电器件用外包装材料3一侧。在该结构中,第一树脂层12a和第二树脂层12b分别位于两侧表面。

[0133] 第二树脂层12b是由树脂形成的层。第二树脂层12b可以由树脂层A形成,也可以由与树脂层A不同的树脂层B(即,树脂层B是不含酸改性聚烯烃的树脂层,或者虽然含有酸改性聚烯烃,但使用X射线衍射装置在上述条件下测得的上述结晶度小于11的树脂层)形成。

[0134] 另外,中间层11既可以由树脂层A形成,也可以由与树脂层A不同的树脂层B形成。

[0135] [树脂层B]

[0136] 作为构成树脂层B的树脂,可以列举例如聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、含氟树脂、硅树脂、酚醛树脂、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯以及它们的混合物或共聚物等,其中特别优选聚烯烃系树脂。作为聚烯烃系树脂,可以列举聚烯烃、酸改性聚烯烃等。

[0137] 如后所述,第二树脂层12b优选含有聚烯烃系树脂(即具有聚烯烃骨架),更优选含有聚烯烃,进一步优选为由聚烯烃形成的层。第二树脂层12b在聚烯烃系树脂中也优选含有聚烯烃或酸改性聚烯烃,更优选含有聚烯烃,进一步优选为由聚烯烃形成的层。

[0138] 另外,中间层11优选含有聚烯烃系树脂(即,具有聚烯烃骨架),更优选含有聚烯烃,进一步优选为由聚烯烃形成的层。

[0139] 第二树脂层12b和中间层11所使用的树脂层B中,分别优选聚烯烃系树脂为聚丙烯系树脂。聚烯烃优选为聚丙烯,酸改性聚烯烃优选为酸改性聚丙烯。

[0140] 树脂层B可以由一种树脂成分单独形成,也可以由两种以上的树脂成分组合的掺混聚合物形成。从成膜性的角度出发,树脂层B优选由两种以上的树脂成分组合的掺混聚合

物形成。在形成掺混聚合物的情况下,含有酸改性聚丙烯的树脂层B优选以酸改性聚丙烯为主要成分(50重量%以上的成分)、50质量%以下为其它树脂(从提高柔软性的角度出发,优选聚乙烯)。另外,含有聚丙烯的树脂层B优选以聚丙烯为主要成分(50重量%以上的成分)、50质量%以下为其它树脂(从提高柔软性的角度出发,优选聚乙烯)。另一方向,从树脂层B的耐电解液性的角度出发,含有酸改性聚丙烯的树脂层B优选单独含有酸改性聚丙烯作为树脂,含有聚丙烯的树脂层B优选单独含有酸改性聚丙烯或聚丙烯作为树脂。

[0141] 作为构成树脂层B的树脂,聚酯系树脂为例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯之类的包含聚酯结构的树脂。另外,除了聚对苯二甲酸乙二醇酯结构或聚对苯二甲酸丁二醇酯结构以外,还可以包含聚醚结构,该聚醚结构可以具有聚四亚甲基醚二醇和新戊二醇中至少其一与聚对苯二甲酸丁二醇酯结构的对苯二甲酸的缩聚结构。另外,除了聚对苯二甲酸乙二醇酯结构或聚对苯二甲酸丁二醇酯结构以外,还可以包含其它聚酯结构,该聚酯结构可以具有选自间苯二甲酸、十二烷二酸和癸二酸中的至少一种与聚对苯二甲酸丁二醇酯结构的1,4—丁二醇的缩聚结构。

[0142] 树脂层B的熔融峰温度优选为125℃以上、更优选为约130℃以上、进一步优选为约135℃以上。该熔融峰温度例如为180℃以下、优选为175℃以下、更优选为170℃以下、进一步优选为约165℃以下,更进一步优选为约160℃以下。作为该熔融峰温度的优选范围,可以列举125~180℃左右、125~175℃左右、125~170℃左右、125~165℃左右、125~160℃左右、130~180℃左右、130~175℃左右、130~170℃左右、130~165℃左右、130~160℃左右、135~180℃左右、135~175℃左右、135~170℃左右、135~165℃左右、135~160℃左右。

[0143] 另外,在本发明的金属端子用粘接性膜1具有树脂层B作为第二树脂层12b的情况下,从更好地实现本发明效果的角度出发,树脂层B的厚度优选为约10μm以上、更优选为约15μm以上、进一步优选为约20μm以上,且优选为约120μm以下、更优选为约100μm以下、进一步优选为约80μm以下。作为该树脂层B的厚度的优选范围,可以列举10~120μm左右、10~100μm左右、10~80μm左右、15~120μm左右、15~100μm左右、15~80μm左右、20~120μm左右、20~100μm左右、20~80μm左右。

[0144] 另外,在本发明的金属端子用粘接性膜1具有树脂层B作为中间层11的情况下,从更好地实现本发明效果的角度出发,树脂层B的厚度优选为约10μm以上、更优选为约20μm以上、进一步优选为约30μm以上,且优选为约120μm以下、更优选为约110μm以下、进一步优选为约100μm以下。作为该树脂层B的厚度的优选范围,可以列举10~120μm左右、10~110μm左右、10~100μm左右、20~120μm左右、20~110μm左右、20~100μm左右、30~120μm左右、30~110μm左右、30~100μm左右。

[0145] 此外,与树脂层A同样,树脂层B也可以含有公知的添加剂(上述的填充剂、颜料等)。填充剂、颜料的种类和添加量与树脂层A同样。

[0146] 从更好地实现本发明效果的角度出发,作为金属端子用粘接性膜1的总厚度,例如为约50μm以上、优选为约80μm以上、更优选为约90μm以上、进一步优选为约100μm以上、更进一步优选为约180μm以上。并且,本发明的金属端子用粘接性膜1的总厚度优选为约500μm以下、约300μm以下、更优选为约250μm以下、进一步优选为200μm以下。作为本发明的金属端子用粘接性膜1的总厚度的优选范围,可以列举50~500μm左右、50~300μm左右、50~250μm左

右、50～200μm左右、80～500μm左右、80～300μm左右、80～250μm左右、80～200μm左右、90～500μm左右、90～300μm左右、90～250μm左右、90～200μm左右、100～500μm左右、100～300μm左右、100～250μm左右、100～200μm左右、180～500μm左右、180～300μm左右、180～250μm左右、180～200μm左右。作为更具体的例子,例如在本发明的金属端子用粘接性膜1用于便携式电话、智能手机、平板电脑用的较小型的蓄电器件的情况下,总厚度优选为60～100μm左右;在用于蓄电系统、车载用途的较大型的蓄电器件的情况下,总厚度优选为100～200μm左右。

[0147] 本发明的金属端子用粘接性膜1按照以下方法测得的对金属端子的密封强度(初始)优选为约20N/15mm以上、更优选为约25N/15mm以上、进一步优选为约30N/15mm以上,该密封强度(初始)的上限通常为约80N/15mm以下,作为优选的范围,可以列举20～80N/15mm左右、25～80N/15mm左右、30～80N/15mm左右。

[0148] <对金属端子的密封强度(初始)的测定>

[0149] 准备纵向50mm、横向22.5mm、厚度0.4mm的铝(JIS H4160:1994A8079H-0)作为金属端子。此外,将金属端子用粘接性膜裁切成长45mm、宽10mm。继而将金属端子用粘接性膜置于金属端子之上,得到金属端子/粘接性膜的叠层体。此时,按照金属端子的纵向和横向分别与金属端子用粘接性膜的长度方向和宽度方向一致、并且金属端子与金属端子用粘接性膜的中心一致的方式叠层。另外,金属端子用粘接性膜的树脂层A配置在金属端子侧。接着,在将聚四氟乙烯膜(PTFE膜,厚度100μm)置于该叠层体的金属端子用粘接性膜之上(利用PTFE膜覆盖金属端子用粘接性膜的表面)的状态下,放置在已加热至200℃的压力机上(金属端子在加热板侧),并放置硅酮海绵片材,以压力0.25MPa静置16秒,使粘接性膜与金属端子热熔接。将热熔接后的叠层体自然冷却至25℃。接着,在25℃的环境下,用Tensilon万能材料测试机(例如A&D公司制RTG-1210)将金属端子用粘接性膜从金属端子剥离。将剥离时的最大强度作为对金属端子的密合强度(N/15mm)。剥离速度设为50mm/分钟,剥离角度设为180°,卡盘间距设为30mm,取三次测定的平均值。其中,在200℃温度和0.25MPa表面压力的加热加压环境下静置16秒的处理是设想了上述预粘接工序和正式粘接工序所施加的热量和压力的处理。

[0150] 此外,本发明的金属端子用粘接性膜1按照以下方法测得的对金属端子的密封强度(电解液浸渍后)优选为约15N/15mm以上、更优选为约20N/15mm以上、进一步优选为约25N/15mm以上,该密封强度(电解液浸渍后)的上限通常为约50N/15mm以下,作为优选的范围,可以列举15～50N/15mm左右、20～50N/15mm左右、25～50N/15mm左右。

[0151] <对金属端子的密封强度(电解液浸渍后)的测定>

[0152] 准备纵向50mm、横向22.5mm、厚度0.4mm的铝(JIS H4160:1994A8079H-0)作为金属端子。此外,将金属端子用粘接性膜裁切成长45mm、宽10mm。继而将金属端子用粘接性膜置于金属端子之上,得到金属端子/粘接性膜的叠层体。此时,按照金属端子的纵向和横向分别与金属端子用粘接性膜的长度方向和宽度方向一致、并且金属端子与金属端子用粘接性膜的中心一致的方式叠层。另外,金属端子用粘接性膜的树脂层A配置在金属端子侧。接着,在将聚四氟乙烯膜(PTFE膜,厚度100μm)置于该叠层体的金属端子用粘接性膜之上(利用ETFE膜覆盖金属端子用粘接性膜的表面)的状态下,放置在已加热至200℃的压力机上(金属端子在加热板侧),并放置硅酮海绵片材,以压力0.25MPa静置16秒,使粘接性膜与金属端

子热熔接。将热熔接后的叠层体自然冷却至25℃。接着将所得到的叠层体放入100mL塑料瓶中,其中混合电解液(EC(碳酸乙烯酯)/DMC(碳酸二甲酯)/DEC(碳酸二乙酯)＝1∶1∶1)100g+纯水1000ppm,紧密密封。将密封好的容器放入85℃的烘箱中,经过24小时后取出,用水洗去电解液,将所得到的叠层体静置30分钟以自然干燥。接着,在25℃的环境下,用Tensilon万能材料测试机(例如A&D公司制RTG-1210)将金属端子用粘接性膜从金属端子剥离。将剥离时的最大强度作为对金属端子的密合强度(N/15mm)。剥离速度设为50mm/分钟,剥离角度设为180°,卡盘间距设为30mm,取三次测定的平均值。其中,在200℃温度和0.25MPa表面压力的加热加压环境下静置16秒的处理是设想了上述预粘接工序和正式粘接工序所施加的热量和压力的处理。

[0153] 本发明的金属端子用粘接性膜优选在最外层的至少一侧表面具有微细的凹凸。由此能够进一步提高与蓄电器件用外包装材料的热熔接性树脂层35或金属端子的密合性。其中,作为在金属端子用粘接性膜的最外层的表面形成微细的凹凸的方法,可以列举在最外层中添加微粒等添加剂的方法、抵接表面具有凹凸的冷却辊以赋形的方法等。作为微细的凹凸,最外层的表面的十点平均粗糙度优选为约0.1μm以上、更优选为约0.2μm以上,且优选为约35μm以下、更优选为约10μm以下,作为优选的范围,可以列举0.1～35μm左右、0.1～10μm左右、0.2～35μm左右、0.2～35μm左右、0.2～10μm左右。其中,十点平均粗糙度是按照JIS B0601:1994规定的方法,使用三丰制小型表面粗糙度测定机SURFTEST SJ-210测得的值。

[0154] 本发明的金属端子用粘接性膜1优选由聚烯烃系树脂形成。例如,本发明的金属端子用粘接性膜1中所含的树脂成分优选仅为酸改性聚烯烃或仅为酸改性聚烯烃和聚烯烃。优选的酸改性聚烯烃和聚烯烃如树脂层A和树脂层B中所述。

[0155] 本发明的金属端子用粘接性膜1优选由依次具有第一树脂层12a、中间层11和第二树脂层12b的叠层体构成。以下,以本发明的金属端子用粘接性膜1由至少依次具有第一树脂层12a、中间层11和第二树脂层12b的叠层体构成、且第一树脂层12a为树脂层A的情况为例,对本发明的金属端子用粘接性膜1的优选方式进行详细说明。

[0156] 在蓄电器件10的金属端子2与蓄电器件用外包装材料3之间配置本发明的金属端子用粘接性膜1时,由金属构成的金属端子2的表面与蓄电器件用外包装材料3的热熔接性树脂层35(由聚烯烃等热熔接性树脂形成的层)通过金属端子用粘接性膜1粘接。金属端子用粘接性膜1的第一树脂层12a配置在金属端子2的一侧,第二树脂层12b配置在蓄电器件用外包装材料3的一侧,第一树脂层12a与金属端子2密合,第二树脂层12b与蓄电器件用外包装材料3的热熔接性树脂层35密合。第一树脂层12a可以是单层也可以是多层。而且,第二树脂层12b可以是单层也可以是多层。

[0157] [第一树脂层12a和第二树脂层12b]

[0158] 本发明的优选方式所涉及的金属端子用粘接性膜1如图6所示,在中间层11的一个表面的一侧具有第一树脂层12a,在另一个表面的一侧具有第二树脂层12b。第一树脂层12a配置在金属端子2的一侧。另外,第二树脂层12b配置在蓄电器件用外包装材料3的一侧。在本发明的金属端子用粘接性膜1中,第一树脂层12a和第二树脂层12b分别位于两侧表面。

[0159] 在本发明中,第一树脂层12a由上述树脂层A形成。第二树脂层12b可以由上述树脂层A形成,也可以由上述树脂层B形成。

[0160] 第一树脂层12a和第二树脂层12b分别可以由例如树脂膜形成。在第一树脂层12a

和第二树脂层12b分别由树脂膜形成的情况下,将第一树脂层12a和第二树脂层12b与中间层11等叠层制造本发明的金属端子用粘接性膜1时,可以将预先形成的树脂膜分别用作第一树脂层12a和第二树脂层12b。此外,也可以通过挤出成型或涂布等将形成第一树脂层12a和第二树脂层12b的树脂分别在中间层11等的表面上成膜,制成由树脂膜形成的第一树脂层12a和第二树脂层12b。

[0161] 配置在金属端子2一侧的第一树脂层12a(树脂层A)更优选含有酸改性聚烯烃作为主要成分,进一步优选含有酸改性聚丙烯作为主要成分。其中,主要成分是指第一树脂层12a中所含的树脂成分中含有率例如为50质量%以上、优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、更进一步优选为90质量%以上、再进一步优选为95质量%以上、又进一步优选为98质量%以上、又再进一步优选为99质量%以上的树脂成分。例如,第一树脂层12a含有酸改性聚丙烯作为主要成分是指第一树脂层12a中所含的树脂成分中酸改性聚丙烯的含有率例如为50质量%以上、优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、更进一步优选为90质量%以上、再进一步优选为95质量%以上、又进一步优选为98质量%以上、又再进一步优选为99质量%以上。

[0162] 如上所述,第二树脂层12b优选含有聚烯烃系树脂(即具有聚烯烃骨架),优选含有聚烯烃,进一步优选为由聚烯烃形成的层。第二树脂层12b在聚烯烃系树脂中也优选含有聚烯烃或酸改性聚烯烃,更优选含有聚烯烃,进一步优选为由聚烯烃形成的层。聚烯烃系树脂优选为聚丙烯系树脂。聚烯烃优选为聚丙烯,酸改性聚烯烃优选为聚丙烯。

[0163] 配置在蓄电器件用外包装材料3一侧的第二树脂层12b更优选含有聚烯烃作为主要成分,进一步优选含有聚丙烯作为主要成分。其中,主要成分是指第二树脂层12b中所含的树脂成分中含有率例如为50质量%以上、优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、更进一步优选为90质量%以上、再进一步优选为95质量%以上、又进一步优选为98质量%以上、又再进一步优选为99质量%以上的树脂成分。例如,第二树脂层12b含有聚丙烯作为主要成分是指第二树脂层12b中所含的树脂成分中聚丙烯的含有率例如为50质量%以上、优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、更进一步优选为90质量%以上、再进一步优选为95质量%以上、又进一步优选为98质量%以上、又再进一步优选为99质量%以上。

[0164] 第二树脂层12b的熔融峰温度优选为110℃以上、更优选为约120℃以上、进一步优选为约130℃以上。从同样的角度出发,该熔融峰温度例如为200℃以下、优选为190℃以下、更优选为180℃以下、进一步优选为约170℃以下、更进一步优选为约160℃以下。作为该熔融峰温度的优选范围,可以列举110~200℃左右、110~190℃左右、110~180℃左右、110~170℃左右、110~160℃左右、120~200℃左右、120~190℃左右、120~180℃左右、120~170℃左右、120~160℃左右、130~200℃左右、130~190℃左右、130~180℃左右、130~170℃左右、130~160℃左右。

[0165] 从更好地实现本发明效果的角度出发,第一树脂层12a的厚度优选为约10μm以上、更优选为约15μm以上、进一步优选为约20μm以上,且优选为约120μm以下、更优选为约100μm以下、进一步优选为80μm。作为第一树脂层12a厚度的优选范围,可以列举10~120μm左右、10~100μm左右、10~80μm左右、15~120μm左右、15~100μm左右、15~80μm左右、20~120μm左右、20~100μm左右、20~80μm左右。

[0166] 此外,从更好地实现本发明效果的角度出发,第二树脂层12b的厚度优选为约10μm以上、更优选为约15μm以上、进一步优选为约20μm以上,且优选为约120μm以下、更优选为约100μm以下、进一步优选为80μm。作为第二树脂层12b厚度的优选范围,可以列举10～120μm左右、10～100μm左右、10～80μm左右、15～120μm左右、15～100μm左右、15～80μm左右、20～120μm左右、20～100μm左右、20～80μm左右。

[0167] [中间层11]

[0168] 在金属端子用粘接性膜1中,中间层11是起到作为金属端子用粘接性膜1的支承体的功能的层。

[0169] 中间层11可以由上述树脂层A形成,也可以由上述树脂层B形成。

[0170] 中间层11可以由例如树脂膜形成。在中间层11由树脂膜形成的情况下,将中间层11与第一树脂层12a等叠层制造本发明的金属端子用粘接性膜1时,可以将预先形成的树脂膜用作中间层11。此外,也可以通过挤出成型或涂布等将形成中间层11的树脂在第一树脂层12a等的表面上成膜,制成由树脂膜形成的中间层11。

[0171] 关于形成中间层11的材料,没有特别限制。作为形成中间层11的材料,可以列举例如聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、含氟树脂、硅树脂、酚醛树脂、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯以及它们的混合物或共聚物等。其中,特别优选聚烯烃系树脂。即,形成中间层11的材料优选聚烯烃、酸改性聚烯烃等包含聚烯烃骨架的树脂。构成中间层11的树脂包含聚烯烃骨架这一点可以通过例如红外光谱法、气相色谱质谱法等进行分析。

[0172] 如上所述,中间层11优选含有聚烯烃系树脂,更优选含有聚烯烃,进一步优选为由聚烯烃形成的层。由聚烯烃形成的层可以是拉伸聚烯烃膜,也可以是未拉伸聚烯烃膜,优选为未拉伸聚烯烃膜。作为聚烯烃,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(例如丙烯和乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如丙烯和乙烯的无规共聚物)等结晶性或非晶性的聚丙烯;乙烯-丁烯-丙烯的三元聚合物等。在这些聚烯烃中,优选列举聚乙烯和聚丙烯,更优选列举聚丙烯。另外,由于耐电解液性好,中间层11优选含有均聚丙烯,更优选由均聚丙烯形成,进一步优选为未拉伸均聚丙烯膜。

[0173] 作为聚酰胺,具体可以列举尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙12、尼龙46、尼龙6与尼龙66的共聚物等脂肪族系聚酰胺;包含来自对苯二甲酸和/或间苯二甲酸的结构单元的尼龙6I、尼龙6T、尼龙6IT、尼龙6I6T(I表示间苯二甲酸,T表示对苯二甲酸)等六亚甲基二胺-间苯二甲酸-对苯二甲酸共聚酰胺、聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)等包含芳香族的聚酰胺;聚氨基甲基环己基己二酰二胺(PACM6)等脂环系聚酰胺;以及使内酰胺成分或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。这些聚酰胺既可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0174] 作为聚酯,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。此外,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且与间苯二甲酸乙二醇酯聚合而得到的共聚聚酯(以下效仿聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸)乙二醇酯简写)、聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/己二酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/磺基间苯二甲酸钠)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸钠)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/苯基—二羧酸)乙二醇酯、聚(对苯二甲酸/癸烷二羧酸)乙二醇酯等。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且与间苯二甲酸丁二醇酯聚合而得到的共聚聚酯(以下效仿聚(对苯二甲酸/间苯二甲酸)丁二醇酯简写)、聚(对苯二甲酸/己二酸)丁二醇酯、聚(对苯二甲酸/癸二酸)丁二醇酯、聚(对苯二甲酸/癸烷二羧酸)丁二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯等。这些聚酯可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0175] 此外,中间层11可以由上述树脂所形成的无纺布形成。在中间层11为无纺布的情况下,中间层11优选由上述的聚烯烃系树脂、聚酰胺树脂等构成。

[0176] 中间层11的熔融峰温度优选为120℃以上、更优选为约130℃以上、进一步优选为约140℃以上。从同样的角度出发,该熔融峰温度例如为210℃以下、优选为200℃以下、更优选为190℃以下、进一步优选为约180℃以下,更进一步优选为约170℃以下。作为该熔融峰温度的优选范围,可以列举120~210℃左右、120~200℃左右、120~190℃左右、120~180℃左右、120~170℃左右、130~210℃左右、130~200℃左右、130~190℃左右、130~180℃左右、130~170℃左右、140~210℃左右、140~200℃左右、140~190℃左右、140~180℃左右、140~170℃左右。

[0177] 使用X射线衍射装置在下述条件下对中间层11测得的结晶度优选为约7.0以上、更优选为约8.0以上、进一步优选为约9.0以上,且优选为约25.0以下、更优选为约22.0以下、进一步优选为约19.0以下。作为优选范围,可以列举8.0~25.0左右、8.0~22.0左右、8.0~19.0左右、9.0~25.0左右、9.0~22.0左右、9.0~19.0左右。下述测定条件以外的条件(装置、解析等)与树脂层A的上述结晶度的测定同样进行。

[0178] (测定条件)

[0179] •X射线照射角度设为相对于中间层的表面(0°)为0.19°和0.22°。

[0180] •作为X射线探测器,使用R-AXIS,相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

[0181] 中间层11可以为单层,也可以为多层。

[0182] 此外,也可以在中间层11中配合着色剂而使中间层11成为含有着色剂的层。此外,也可以选择透明度低的树脂来调整透光度。在中间层11为膜的情况下,也能够使用着色膜、或使用透明度低的膜。此外,在中间层11为无纺布的情况下,可以采用使用了含有着色剂的纤维或粘合剂的无纺布、或透明度低的无纺布。

[0183] 在中间层11由树脂膜构成的情况下,可以根据需要对中间层11的表面实施电晕放电处理、臭氧处理、等离子体处理等公知的易粘接手段。

[0184] 另外,从更好地实现本发明效果的角度出发,中间层11的厚度优选为约20μm以上、更优选为约30μm以上、进一步优选为约40μm以上,且优选为约120μm以下、更优选为约110μm以下、进一步优选为约100μm以下、更进一步优选为80μm以下。作为中间层11厚度的优选范围,可以列举20~120μm左右、20~110μm左右、20~100μm左右、20~80μm左右、30~120μm左右、30~110μm左右、30~100μm左右、30~80μm左右、40~120μm左右、40~110μm左右、40~

100μm左右、40～80μm左右。

[0185] 从同样的角度出发,作为中间层11的厚度与第一树脂层12a和第二树脂层12b的合计厚度之比,优选为约0.3以上、更优选为约0.4以上,且优选为约1.0以下、更优选为约0.8以下,作为优选的范围,可以列举0.3～1.0左右、0.3～0.8左右、0.4～1.0左右、0.4～0.8左右。另外,从提高金属端子用粘接性膜1的绝缘性的角度出发,作为该比值,优选为约0.55以上、更优选为约0.60以上,且优选为约1.0以下、更优选为约0.9以下,作为优选的范围,可以列举0.55～1.0左右、0.55～0.9左右、0.60～1.0左右、0.60～0.9左右。

[0186] 另外,在将金属端子用粘接性膜1的总厚度作为100％时,作为第一树脂层12a和第二树脂层12b的合计厚度的比例,优选为30～80％左右、更优选为50～70％左右。

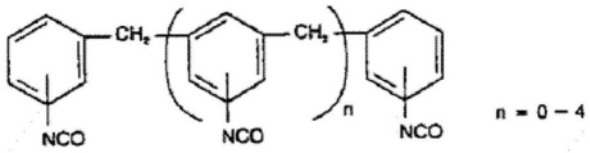
[0187] 本发明的金属端子用粘接性膜1例如可以通过在中间层11的两侧表面上分别叠层第一树脂层12a和第二树脂层12b来制造。中间层11、第一树脂层12a和第二树脂层12b的叠层可以通过挤出层压法、T模法、吹胀法、热层压法等公知方法叠层。

[0188] 作为使金属端子用粘接性膜1介于金属端子2与蓄电器件用外包装材料3之间的方法,没有特别限制,例如可以如图1～图3所示,在金属端子2被蓄电器件用外包装材料3夹持的部分,在金属端子2上卷绕金属端子用粘接性膜1。此外,尽管省略了图示,但也可以在金属端子2被蓄电器件用外包装材料3夹持的部分,以金属端子用粘接性膜1横跨两条金属端子2的方式配置在金属端子2的两面侧。

[0189] 粘接促进剂层13是为了将中间层11与第一树脂层12a、以及为了将中间层11与第二树脂层12b牢固地粘接而根据需要设置的层(参照图7)。粘接促进剂层13可以仅设置于中间层11与第一树脂层12a以及与第二树脂层12b之间的一侧,也可以设置于两侧。

[0190] 粘接促进剂层13可以使用异氰酸酯系、聚乙烯亚胺系、聚酯系、聚氨酯系、聚丁二烯系等的公知的粘接促进剂形成。从获得牢固的密合强度的角度出发,在这些中,优选由异氰酸酯系的粘接促进剂形成。作为异氰酸酯系的粘接促进剂,由选自三异氰酸酯单体、聚合MDI的异氰酸酯成分构成的粘接促进剂的层压强度优异、并且高温下层压强度的降低少。尤其是,特别优选由包括作为三异氰酸酯单体的三苯基甲烷－4,4',4"－三异氰酸酯或作为聚合MDI的聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯(NCO含有率为约30％、粘度为200～700mPa·s)的粘接促进剂形成。此外,还优选由作为三异氰酸酯单体的三(对异氰酸酯苯基)硫代磷酸酯、或以聚乙烯亚胺系为主剂且以聚碳化二亚胺为交联剂的双液固化型的粘接促进剂形成。

[0191] 粘接促进剂层13可以通过利用棒涂法、辊涂法、凹版涂敷法等公知的涂布法进行涂布和干燥而形成。作为粘接促进剂的涂布量,在由三异氰酸酯构成的粘接促进剂的情况下,为20～100mg/m^2左右,优选为40～60mg/m^2左右;在由聚合MDI构成的粘接促进剂的情况下,为40～150mg/m^2左右,优选为60～100mg/m^2左右;在以聚乙烯亚胺系为主剂且以聚碳化二亚胺为交联剂的双液固化型的粘接促进剂的情况下,为5～50mg/m^2左右,优选为10～30mg/m^2左右。其中,三异氰酸酯单体是1分子中具有3个异氰酸酯基的单体,聚合MDI是MDI和MDI聚合而成的MDI低聚物的混合物,由下式表示。

[0192] 

[0193] 从更好地实现本发明效果的角度出发,优选第一树脂层12a与中间层11面接触,并且第二树脂层12b与中间层11面接触。

[0194] 作为本发明的金属端子用粘接性膜1的优选的叠层结构的具体例,可以列举:由酸改性聚丙烯形成的第一树脂层/由聚丙烯形成的基材/由酸改性聚丙烯形成的第二树脂层依次叠层而成的三层结构;由酸改性聚丙烯形成的第一树脂层/由聚丙烯形成的基材/由聚丙烯形成的第二树脂层依次叠层而成的三层结构等。其中,从蓄电器件用外包装材料3的热熔接性树脂层35与第二树脂层12b之间的粘接性的角度出发,特别优选后者的三层结构。

[0195] 本发明的金属端子用粘接性膜1在下述条件下测得的热收缩率优选为60%以下、更优选为38%以下、进一步优选为30%以下、更进一步优选为20%以下,作为优选的范围,为0~60%左右、0~38%左右、0~30%左右、0~20%左右。

[0196] (热收缩率(%)的测定方法)

[0197] 将金属端子用粘接性膜裁切成长度110mm(MD)×宽度10mm(TD)的尺寸,作为试验片。接着,用金属尺测量试验片的长度M(mm)。接着,用胶带将试验片的长度方向的端部(约10mm)固定在金属丝网上,使试验片形成悬挂在金属丝网上的状态。在该状态下,置于加热至190℃的烘箱内120秒之后,将试验片与金属丝网一起取出,在室温(25℃)环境下自然冷却。接着,用金属尺测量自然冷却至室温后的试验片的长度N(mm)。通过下式计算出金属端子用粘接性膜的热收缩率。

[0198] 热收缩率(%)=(1-(长度N/长度M))×100

[0199] [金属端子2]

[0200] 本发明的金属端子用粘接性膜1介于金属端子2与蓄电器件用外包装材料3之间使用。金属端子2(极片,tab)是与蓄电器件元件4的电极(正极或负极)电连接的导电部件,由金属材料构成。作为构成金属端子2的金属材料,没有特别限制,例如可以列举铝、镍、铜等。例如,与锂离子蓄电器件的正极连接的金属端子2通常由铝等构成。此外,与锂离子蓄电器件的负极连接的金属端子2通常由铜、镍等构成。

[0201] 从提高耐电解液性的角度出发,优选对金属端子2的表面实施化学法表面处理。例如,在金属端子2由铝形成的情况下,作为化学法表面处理的具体例,可以列举形成磷酸盐、铬酸盐、氟化物、三嗪硫醇化合物等的耐腐蚀性覆膜的公知的方法。在形成耐腐蚀性覆膜的方法中,优选使用由酚醛树脂、氟化铬(III)化合物、磷酸这3种成分构成的材料的磷酸铬酸盐处理。

[0202] 金属端子2的大小根据所使用的蓄电器件的大小等适当设定即可。作为金属端子2的厚度,优选列举50~1000μm左右、更优选70~800μm左右。另外,作为金属端子2的长度,优选列举1~200mm左右、更优选3~150mm左右。另外,作为金属端子2的宽度,优选列举1~200mm左右、更优选3~150mm左右。

[0203] [蓄电器件用外包装材料3]

[0204] 作为蓄电器件用外包装材料3,可以列举具有由至少依次具有基材层31、阻隔层33和热熔接性树脂层35的叠层体构成的叠层结构的材料。在图8中,作为蓄电器件用外包装材料3的截面结构的一例,表示依次叠层有基材层31、根据需要设置的粘接剂层32、阻隔层33、根据需要设置的粘接层34、和热熔接性树脂层35的方式。在蓄电器件用外包装材料3中,基材层31为外层侧,热熔接性树脂层35为最内层。在组装蓄电器件时,通过使位于蓄电器件元

件4的周缘的热熔接性树脂层35彼此面接触而进行热熔接,将蓄电器件元件4密封,从而封装蓄电器件元件4。另外,在图1至图3中,图示了使用通过鼓凸成型等形成的鼓凸型的蓄电器件用外包装材料3的情况的蓄电器件10,但是蓄电器件用外包装材料3也可以是未成型的口袋型。其中,口袋型存在三方密封、四方密封、枕型等,任何类型均可。

[0205] 作为构成蓄电器件用外包装材料3的叠层体的厚度,没有特别限制,关于上限,从成本削减、能量密度提高等的角度出发,优选列举约190μm以下、优选为约180μm以下、约160μm以下、约155μm以下、约140μm以下、约130μm以下、约120μm以下;关于下限,从维持保护蓄电器件元件4这样的蓄电器件用外包装材料3的功能的角度出发,优选列举约35μm以上、约45μm以上、约60μm以上、约80μm以上;关于优选的范围,可以列举例如35～190μm左右、35～180μm左右、35～160μm左右、35～155μm左右、35～140μm左右、35～130μm左右、35～120μm左右、45～190μm左右、45～180μm左右、45～160μm左右、45～155μm左右、45～140μm左右、45～130μm左右、45～120μm左右、60～190μm左右、60～180μm左右、60～160μm左右、60～155μm左右、60～140μm左右、60～130μm左右、60～120μm左右、80～190μm左右、80～180μm左右、80～160μm左右、80～155μm左右、80～140μm左右、80～130μm左右、80～120μm左右。

[0206] (基材层31)

[0207] 在蓄电器件用外包装材料3中,基材层31是作为蓄电器件用外包装材料的基材发挥功能的层,是形成最外层侧的层。

[0208] 关于形成基材层31的材料,以具有绝缘性为限,没有特别限制。作为形成基材层31的材料,例如可以列举聚酯、聚酰胺、环氧树脂、丙烯酸树脂、含氟树脂、聚氨酯、硅树脂、酚醛树脂、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、以及它们的混合物或共聚物等。聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯具有耐电解液性优异、且对于电解液的附着难以发生白化等优点,适合作为基材层31的形成材料使用。此外,聚酰胺膜的拉伸性优异,能够防止成型时基材层31因树脂破裂而发生白化,适合作为基材层31的形成材料使用。

[0209] 基材层31既可以由经过单轴拉伸或双轴拉伸的树脂膜形成,也可以由未拉伸的树脂膜形成。其中,经过单轴拉伸或双轴拉伸的树脂膜、特别是经过双轴拉伸的树脂膜因取向结晶化而使得耐热性提高,因此,适合作为基材层31使用。

[0210] 这些之中,作为形成基材层31的树脂膜,优选列举尼龙、聚酯、进一步优选双轴拉伸尼龙、双轴拉伸聚酯。

[0211] 为了提高耐针孔性和制成蓄电器件的包装体时的绝缘性,基材层31还可以将不同材料的树脂膜叠层化。具体而言,可以列举聚酯膜与尼龙膜叠层而成的多层结构、以及双轴拉伸聚酯与双轴拉伸尼龙叠层而成的多层结构等。在使基材层31为多层结构的情况下,各树脂膜既可以通过粘接剂粘接,也可以不使用粘接剂而直接叠层。在不使用粘接剂粘接的情况下,例如可以列举共挤出法、夹层层压法、热层压法等以热熔融状态粘接的方法。

[0212] 此外,为了提高成型性,基材层31也可以实施低摩擦化。在使基材层31低摩擦化的情况下,其表面的摩擦系数没有特别限制,例如可以列举1.0以下。为了使基材层31低摩擦化,例如可以列举哑光处理、形成滑爽剂的薄膜层、它们的组合等。

[0213] 关于基材层31的厚度,例如可以列举10～50μm左右、优选15～30μm左右。

[0214] (粘接剂层32)

[0215] 在蓄电器件用外包装材料3中,粘接剂层32是为了对基材层31赋予密合性而根据

需要配置在基材层31上的层。即,粘接剂层32设置于基材层31与阻隔层33之间。

[0216] 粘接剂层32由能够将基材层31与阻隔层33粘接的粘接剂形成。用于形成粘接剂层32的粘接剂可以为双液固化型粘接剂,也可以为单液固化型粘接剂。此外,关于用于形成粘接剂层32的粘接剂的粘接机理,没有特别限制,化学反应型、溶剂挥发型、热熔融型、热压型等均可。

[0217] 作为能够用于形成粘接剂层32的粘接剂的树脂成分,从延展性、高湿度条件下的耐久性和黄变抑制作用、热封时的热劣化抑制作用等优异、抑制基材层31与阻隔层33之间的层压强度降低从而有效抑制脱层发生等的角度出发,优选列举:聚氨酯系双液固化型粘接剂;聚酰胺、聚酯、或它们与改性聚烯烃的掺混树脂。

[0218] 此外,粘接剂层32可以由不同的粘接剂成分多层化。在粘接剂层32由不同的粘接剂成分多层化的情况下,从提高基材层31与阻隔层33的层压强度的角度出发,优选作为配置于基材层31一侧的粘接剂成分,选择与基材层31的粘接性优异的树脂,并且作为配置于阻隔层33一侧的粘接剂成分,选择与阻隔层33的粘接性优异的粘接剂成分。在粘接剂层32由不同的粘接剂成分多层化的情况下,具体而言,作为配置于阻隔层33一侧的粘接剂成分,优选列举酸改性聚烯烃、金属改性聚烯烃、聚酯与酸改性聚烯烃的混合树脂、包含共聚聚酯的树脂等。

[0219] 关于粘接剂层32的厚度,例如可以列举2～50μm左右、优选3～25μm左右。

[0220] (阻隔层33)

[0221] 在蓄电器件用外包装材料3中,阻隔层33是提高蓄电器件用外包装材料的强度、并且具有防止水蒸气、氧、光等侵入蓄电器件内部的功能的层。阻隔层33优选为金属层、即由金属形成的层。作为构成阻隔层33的金属,具体可以列举铝、不锈钢、钛等,优选列举铝。阻隔层33例如能够由金属箔、或金属蒸镀膜、无机氧化物蒸镀膜、含碳无机氧化物蒸镀膜、设置有这些蒸镀膜的膜等形成,优选由金属箔形成,进一步优选由铝箔形成。在制造蓄电器件用外包装材料时,从防止阻隔层33产生褶皱或针孔的角度出发,更优选阻隔层例如由经过退火处理的铝(JIS H4160:1994A8021H-O、JIS H4160:1994A8079H-O、JIS H4000:2014A8021P-O、JIS H4000:2014A8079P-O)等软质铝箔形成。

[0222] 关于阻隔层33的厚度,从使蓄电器件用外包装材料薄型化、并且成型也难以产生针孔的角度出发,优选列举10～200μm左右、更优选20～100μm左右、20～45μm左右、45～65μm左右、65～85μm左右。

[0223] 此外,为了粘接的稳定化、防止溶解或腐蚀等,阻隔层33优选至少一侧表面、更优选两侧表面经过化学法表面处理。在此,所谓化学法表面处理是指在阻隔层的表面形成耐腐蚀性覆膜的处理。

[0224] (粘接层34)

[0225] 在蓄电器件用外包装材料3中,粘接层34是为了将热熔接性树脂层35牢固地粘接而在阻隔层33与热熔接性树脂层35之间根据需要设置的层。

[0226] 粘接层34由能够将阻隔层33与热熔接性树脂层35粘接的粘接剂形成。关于用于形成粘接层的粘接剂的组成,没有特别限制,例如可以列举含有酸改性聚烯烃的树脂组合物。作为酸改性聚烯烃,可以例示在第一树脂层12a和第二树脂层12b中所例示的物质。

[0227] 关于粘接层34的厚度,例如可以列举1～40μm左右、优选2～30μm左右。

[0228] (热熔接性树脂层35)

[0229] 在蓄电器件用外包装材料3中,热熔接性树脂层35相当于最内层,是在组装蓄电器件时热熔接性树脂层彼此热熔接从而将蓄电器件元件密封的层。

[0230] 关于热熔接性树脂层35所使用的树脂成分,以能够热熔接为限度,没有特别限制,例如可以列举聚烯烃、环状聚烯烃。

[0231] 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(例如丙烯和乙烯的嵌段共聚物)、聚丙烯的无规共聚物(例如丙烯和乙烯的无规共聚物)等结晶性或非晶性的聚丙烯;乙烯-丁烯-丙烯的三元聚合物等。在这些聚烯烃中,优选列举聚乙烯和聚丙烯。

[0232] 上述环状聚烯烃是烯烃与环状单体的共聚物,作为成为上述环状聚烯烃的结构单体的烯烃,例如可以列举乙烯、丙烯、4—甲基—1—戊烯、丁二烯、异戊二烯等。此外,作为成为上述环状聚烯烃的结构单体的环状单体,例如可以列举降冰片烯等环状烯烃;具体可以列举环戊二烯、二环戊二烯、环已二烯、降冰片二烯等环状二烯等。在这些聚烯烃中,优选列举环状烯烃,进一步优选列举降冰片烯。作为结构单体,还可以列举苯乙烯。

[0233] 在这些树脂成分中,优选列举结晶性或非晶性的聚烯烃、环状聚烯烃、以及它们的掺混聚合物;进一步优选聚乙烯、聚丙烯、乙烯与降冰片烯的共聚物、以及它们中的2种以上的掺混聚合物。

[0234] 热熔接性树脂层35既可以由1种树脂成分单独形成,也可以由2种以上的树脂成分组合的掺混聚合物形成。而且,热熔接性树脂层35既可以仅由1层形成,也可以由相同或不同的树脂成分以2层以上形成。在第二树脂层12b和热熔接性树脂层35的树脂通用时,这些层之间的密合性提高,因而特别优选。

[0235] 此外,作为热熔接性树脂层35的厚度,没有特别限制,可以列举2～2000μm左右、优选为5～1000μm左右、更优选为10～500μm左右。另外,作为热熔接性树脂层35的厚度,可以列举例如约100μm以下、优选为约85μm以下、更优选为15～85μm左右。其中,例如在后述的粘接层5的厚度在10μm以上的情况下,作为热熔接性树脂层35的厚度,优选列举约85μm以下、更优选15～45μm左右;例如在后述的粘接层5的厚度低于10μm的情况或不设置粘接层5的情况下,作为热熔接性树脂层35的厚度,优选列举约20μm以上、更优选35～85μm左右。

[0236] 本发明的蓄电器件用外包装材料也可以是包括用于蓄电器件的蓄电器件用外包装材料和本发明的金属端子用粘接性膜的套件的形态。在该情况下,作为适用对象的蓄电器件同样包括至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件、封装该蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料、以及分别与正极和负极电连接且伸出到蓄电器件用外包装材料的外侧的金属端子。本发明的套件在使用时以本发明的金属端子用粘接性膜介于金属端子与蓄电器件用外包装材料之间的方式使用。

[0237] 2.蓄电器件

[0238] 本发明的蓄电器件10包括:至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件4;封装该蓄电器件元件4的蓄电器件用外包装材料3;以及分别与正极和负极电连接、且伸出到蓄电器件用外包装材料3的外侧的金属端子2。本发明的蓄电器件10以金属端子用粘接性膜介于金属端子2与蓄电器件用外包装材料3之间、且使用X射线衍射装置在上述条件下对金属端子用粘接性膜的上述树脂层A测得的结晶度在11以上为特征。即,本发明的蓄电器件10能

够通过包括使本发明的金属端子用粘接性膜1介于金属端子2与蓄电器件用外包装材料3之间的工序的方法来制造。

[0239] 在本发明的蓄电器件10中,金属端子用粘接性膜以介于金属端子2和蓄电器件用外包装材料3之间的状态与金属端子和蓄电器件用外包装材料热熔接。进行该热熔接时的加热温度、压力、时间可以与上述的测定本发明的金属端子用粘接性膜1的树脂层A的结晶度的加热条件(200℃、0.25MPa、16秒)相同,也可以不同。即使加热条件不同,也可以说在使树脂层A与金属端子热熔接时,施加到树脂层A的热量基本上也是相通的。另外,在使蓄电器件用外包装材料的热熔接性树脂层彼此热熔接时,施加到金属端子用粘接性膜的热量与树脂层A与金属端子热熔接时被施加的热量相比是非常小的。因此,只要使用X射线衍射装置在上述条件下对蓄电器件10所包括的金属端子用粘接性膜的树脂层A测得的结晶度在11以上,就能够说与本发明的金属端子用粘接性膜1同样具备优异的对金属端子的附着性。

[0240] 具体而言,利用蓄电器件用外包装材料3将至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件4以分别与正极和负极连接的金属端子2向外侧伸出的状态、使本发明的金属端子用粘接性膜1介于金属端子2与热熔接性树脂层35之间、且在蓄电器件元件4的周缘形成蓄电器件用外包装材料3的凸缘部(热熔接性树脂层35彼此接触的区域,蓄电器件用外包装材料3的周缘部3a)的方式包覆,将凸缘部的热熔接性树脂层35彼此热封而进行密封,由此,提供使用了蓄电器件用外包装材料3的蓄电器件10。另外,在使用蓄电器件用外包装材料3收纳蓄电器件元件4的情况下,以蓄电器件用外包装材料3的热熔接性树脂层35为内侧(与蓄电器件元件4接触的一面)的方式使用。

[0241] 本发明的蓄电器件用外包装材料适合用于电池(包括电容器(condensor)、电容(capacitor)等)等的蓄电器件。此外,本发明的蓄电器件用外包装材料可以用于一次电池、二次电池的任一种,优选二次电池。关于本发明的蓄电器件用外包装材料所适用的二次电池的种类,没有特别限制,例如可以列举锂离子电池、锂离子聚合物电池、全固态电池、半固态电池、准固态电池、聚合物电池、全树脂电池、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(condensor)、电容(capacitor)等。在这些二次电池中,作为本发明的蓄电器件用外包装材料的优选的适用对象,可以列举锂离子电池和锂离子聚合物电池。

[0242] 实施例

[0243] 以下,例示实施例和比较例对本发明进行详细说明。但本发明不限定于实施例。

[0244] <金属端子用粘接性膜的制造>

[0245] 实施例1

[0246] 使用挤出机和T模浇注装置,分别以50μm的厚度在作为中间层的聚丙烯(PP层、均聚丙烯、熔融峰温度163℃、厚度50μm)的一侧表面挤出作为外包装材料侧的第二树脂层的聚丙烯(PP层、熔融峰温度140℃),在另一侧表面挤出作为金属端子侧的第一树脂层(树脂层A)的含炭黑的马来酸酐改性聚丙烯(PPa层、熔融峰温度140℃),得到依次叠层有第一树脂层(树脂层A、PPa层、熔融峰温度140℃、厚度50μm)/基材(PP层、熔融峰温度163℃、厚度50μm)/第二树脂层(PP层、熔融峰温度140℃、厚度50μm)的粘接性膜(总厚度150μm)。作为树脂层A的第一树脂层通过在成膜温度基准条件、成膜速度基准条件、冷却基准条件下制造,对后述的加热后的结晶度进行了调节。

[0247] 实施例2

[0248] 使用挤出机和T模浇注装置,分别以25μm的厚度在作为中间层的聚丙烯(PP层、无规聚丙烯、熔融峰温度143℃、厚度100μm)的一侧表面挤出作为外包装材料侧的第二树脂层的马来酸酐改性聚丙烯(PPa层、熔融峰温度140℃),在另一侧表面挤出作为金属端子侧的第一树脂层(树脂层A)的马来酸酐改性聚丙烯(PPa层、熔融峰温度140℃),得到依次叠层有第一树脂层(树脂层A、PPa层、熔融峰温度140℃、厚度25μm)/基材(PP层、熔融峰温度143℃、厚度100μm)/第二树脂层(PPa层、熔融峰温度140℃、厚度25μm)的粘接性膜(总厚度150μm)。作为树脂层A的第一树脂层通过在成膜温度远低于基准、成膜速度远低于基准、相对于冷却基准为骤冷的条件下制造,对后述的加热后的结晶度进行了调节。

[0249] 实施例3

[0250] 使用挤出机和T模浇注装置,在作为中间层的含炭黑的聚丙烯(PP层、均聚丙烯、熔融峰温度160℃、厚度60μm)的一侧表面以40μm的厚度挤出作为外包装材料侧的第二树脂层的聚丙烯(PP层、熔融峰温度140℃),在另一侧表面以50μm的厚度挤出作为金属端子侧的第一树脂层(树脂层A)的马来酸酐改性聚丙烯(PPa层、熔融峰温度140℃),得到依次叠层有第一树脂层(树脂层A、PPa层、熔融峰温度140℃、厚度50μm)/基材(PP层、熔融峰温度160℃、厚度60μm)/第二树脂层(PP层、熔融峰温度140℃、厚度40μm)的粘接性膜(总厚度150μm)。作为树脂层A的第一树脂层通过在成膜温度低于基准、成膜速度高于基准、相对于冷却基准为缓慢冷却的条件下制造,对后述的加热后的结晶度进行了调节。

[0251] 实施例4

[0252] 使用吹塑挤出装置,分别以35μm的厚度在作为中间层的聚丙烯(PP层、均聚丙烯、熔融峰温度160℃、厚度80μm)的一侧表面挤出作为外包装材料侧的第二树脂层的马来酸酐改性聚丙烯(PPa层、熔融峰温度140℃),在另一侧表面挤出作为金属端子侧的第一树脂层(树脂层A)的马来酸酐改性聚丙烯(PPa层、熔融峰温度140℃),得到依次叠层有第一树脂层(树脂层A、PPa层、熔融峰温度140℃、厚度35μm)/基材(PP层、熔融峰温度160℃、厚度80μm)/第二树脂层(PPa层、熔融峰温度140℃、厚度35μm)的粘接性膜(总厚度150μm)。作为树脂层A的第一树脂层通过在成膜温度低于基准、成膜速度远低于基准、相对于冷却基准为相当缓慢的冷却条件下制造,对后述的加热后的结晶度进行了调节。

[0253] 实施例5

[0254] 使用挤出机和T模浇注装置,分别以60μm的厚度在作为中间层的聚丙烯(PP层、均聚丙烯、熔融峰温度163℃、厚度80μm)的一侧表面挤出作为外包装材料侧的第二树脂层的聚丙烯(PP层、熔融峰温度140℃),在另一侧表面挤出作为金属端子侧的第一树脂层(树脂层A)的含炭黑的马来酸酐改性聚丙烯(PPa层、熔融峰温度140℃),得到依次叠层有第一树脂层(树脂层A、PPa层、熔融峰温度140℃、厚度60μm)/基材(PP层、熔融峰温度163℃、厚度80μm)/第二树脂层(PP层、熔融峰温度140℃、厚度60μm)的粘接性膜(总厚度200μm)。作为树脂层A的第一树脂层通过在成膜温度基准条件、成膜速度基准条件、冷却基准条件下制造,对结晶度进行了调节。

[0255] 实施例6

[0256] 使用挤出机和T模浇注装置,分别以60μm的厚度在作为中间层的聚丙烯(PP层、均聚丙烯、熔融峰温度163℃、厚度80μm)的一侧表面挤出作为外包装材料侧的第二树脂层的

聚丙烯(PP层、熔融峰温度140℃),在另一侧表面挤出作为金属端子侧的第一树脂层(树脂层A)的含炭黑的马来酸酐改性聚丙烯(PPa层、熔融峰温度140℃),得到依次叠层有第一树脂层(树脂层A、PPa层、熔融峰温度140℃、厚度60μm)/基材(PP层、熔融峰温度163℃、厚度80μm)/第二树脂层(PP层、熔融峰温度140℃、厚度60μm)的粘接性膜(总厚度200μm)。作为树脂层A的第一树脂层通过在成膜温度基准条件、成膜速度基准条件、冷却基准条件下制造,对结晶度进行了调节。

[0257] 实施例7

[0258] 使用挤出机和T模浇注装置,在作为中间层的聚丙烯(PP层、均聚丙烯、熔融峰温度163℃、厚度80μm)的一侧表面以60μm的厚度挤出作为外包装材料侧的第二树脂层的聚丙烯(PP层、熔融峰温度140℃),在另一侧表面以20μm的厚度挤出含炭黑的马来酸酐改性聚丙烯(PPa层、熔融峰温度140℃),再在该侧表面以40μm的厚度挤出作为金属端子侧的第一树脂层(树脂层A)的马来酸酐改性聚丙烯(PPa层、熔融峰温度140℃),得到依次叠层有第一树脂层(树脂层A、PPa层、熔融峰温度140℃、厚度40μm)/第三树脂层(PPa层、熔融峰温度140℃、厚度20μm)/基材(PP层、熔融峰温度163℃、厚度80μm)/第二树脂层(PP层、熔融峰温度140℃、厚度60μm)的粘接性膜(总厚度200μm)。作为树脂层A的第一树脂层通过在成膜温度基准条件、成膜速度基准条件、冷却基准条件下制造,对结晶度进行了调节。

[0259] 比较例1

[0260] 使用挤出机和T模浇注装置,单独使用酸改性聚丙烯膜(熔融峰温度140℃、厚度100μm)制成金属端子用粘接性膜。

[0261] <加热后的树脂层A和中间层的结晶度的测定>

[0262] 对实施例1～7和比较例1的粘接性膜进行的200℃、0.25MPa、16秒的加热具体如下所述。

[0263] 将实施例和比较例中得到的各金属端子用粘接性膜裁切成长度50mm、宽度20mm。在将聚四氟乙烯(PTFE膜,厚度100μm)置于该叠层体之上(利用PTFE膜覆盖金属端子用粘接性膜的表面)的状态下,放置在已加热至200℃的压力机上(树脂层A在加热板侧),并放置硅酮海绵片材,以压力0.25MPa静置16秒,将粘接性膜加热。将加热后的叠层体自然冷却至25℃。接着,使用X射线衍射装置(Aichi Synchrotron Radiation Center.,商品名BL8S3 Beamline)在下述条件下对加热后的第一树脂层(树脂层A)和中间层测定结晶度。另外,与实施例1～7同样对比较例1的粘接性膜测定加热后的酸改性聚丙烯膜的结晶度。结果示于表1。

[0264] (测定条件:树脂层A)

[0265] • X射线照射角度设为相对于树脂层A的表面(0°)为0.09°。

[0266] • 测定范围设为从树脂层A的表面到深度5μm的范围。

[0267] • X射线探测器的相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

[0268] (测定条件:中间层)

[0269] • X射线照射角度设为相对于树脂层A的表面(0°)为0.19°和0.22°。

[0270] • 作为X射线探测器,使用R-AXIS,相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

[0271] (中间层的解析)

[0272] 使用X射线散射数据解析用软件FI2D,从二维探测器的光谱数据中截取方位角80deg～100deg的数据在方位角方向积分,得到显示相对于衍射角2θ的强度值的一维光谱。再在一维光谱上将通过2θ＝4.0deg和2θ＝16.0deg这两点之间的直线作为背景减去。此后,将非晶成分的光谱强度值A规定为A:2θ＝8.8deg～9.8deg区域内强度值最小的值,四个晶面的结晶峰强度值P1、P2、P3、P4如下规定。

[0273] P1:位于2θ＝7.0deg～9.2deg区域内的峰的峰顶强度值

[0274] P2:位于2θ＝9.2deg～10.6deg内的峰的峰顶强度值

[0275] P3:位于2θ＝10.6deg～12.0deg内的峰的峰顶强度值

[0276] P4:位于2θ＝12.0deg～14.0deg内的峰的峰顶强度值

[0277] 将X射线照射角度设为0.22°测定时的P1+P2+P3+P4值减去将X射线照射角度设为0.19°测定时的P1+P2+P3+P4值所得到的差值除以将X射线照射角度设为0.22°测定时的A值减去将X射线照射角度设为0.19°测定时的A值所得到的差值,将所得到的值作为中间层的结晶度Ci。

[0278] <加热后的树脂层A的岛部比率的偏在度的测定>

[0279] 在下述条件下分别对上述加热后的第一树脂层(树脂层A)测定岛部比率的偏在度。另外,与实施例1～7同样对比较例1的粘接性膜测定上述加热后的酸改性聚丙烯膜的岛部比率的偏在度。结果示于表1。

[0280] [预处理条件]

[0281] •将样品裁切成条状并用热固性树脂包埋(50℃,24小时)

[0282] •修整后Ru染色

[0283] •使用超薄切片机制作截面(使用金刚石刀:精加工厚度80nm)

[0284] •Os涂层(1～3nm)

[0285] [SEM观察条件]

[0286] •测定装置:市售SEM(例如株式会社日立高新技术制S-4800TYPE II)

[0287] •加速电压:5.0kV

[0288] •发射电流:20μA

[0289] •W.D:5mm

[0290] •探测仪:Upper+H.A

[0291] •测定倍率:10k倍

[0292] •分辨率:256dpi

[0293] [图像处理条件]

[0294] 对电子显微镜图像实施以下图像处理,得到二值化图像。

[0295] 图像处理可以使用Python图像处理库OpenCV。图像处理条件如下所示。

[0296] 1.高斯滤波器(内核大小5px×5px)

[0297] 2.将测定图像在纵向和横向上放大到8倍(补全方法＝CUBIC)

[0298] 3.使用fastNIMeansDenoising函数去除噪点(设为背景色＝黑色,fastNIMeansDenoising函数的参数为h＝10,hForColorComponents＝10,templateWindowSize＝7,searchWindowSize＝21)

[0299] 4.按照亮部为白色、暗部为黑色进行二值化(阈值＝Otsu的阈值)

[0300] 5.形态学变换-Open处理(内核大小＝45px×15px)

[0301] 6.噪点去除(除去面积625px^2以下的黑色部分)

[0302] 7.噪点去除(除去面积75px^2以下的白色部分)

[0303] 8.噪点去除(除去面积10000px^2以下的黑色部分)

[0304] 9.形态学变换-Open处理(内核大小＝65px×25px)

[0305] 10.形态学变换-CLOSE处理(内核大小＝25px×1px)

[0306] 从所得到的二值化图像截取504px×504px(相当于1μm×1μm视场角),将该区域中白色部分的比率作为W(%)。

[0307] 截取任意40处计算上述白色部分的比率W,用40处W的标准偏差除以W在40处的W的平均值,将所得到的值规定为海岛结构的偏在度L。

[0308] <加热后的树脂层A的取向度的测定>

[0309] 在下述条件下分别对实施例1～7的粘接性膜的第一树脂层(树脂层A)测定取向度。另外,与实施例1～7同样对比较例1的粘接性膜测定酸改性聚丙烯膜的取向度。结果示于表1。

[0310] (测定条件)

[0311] 使用X射线衍射装置(Aichi Synchrotron Radiation Center.,商品名BL8S3Beamline)在下述条件下测定结晶度。

[0312] (测定条件)

[0313] •X射线照射角度设为相对于上述树脂层A的上述表面(0°)为0.09°。

[0314] •测定范围设为从上述树脂层A的上述表面到深度5μm的范围。

[0315] •作为X射线探测器,例如使用R-AXIS,相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

[0316] (中间层的解析)

[0317] 使用X射线散射数据解析用软件FI2D,从二维探测器的光谱数据中截取方位角80deg～100deg的数据在方位角方向积分,得到显示相对于衍射角2θ的强度值的一维光谱。再在一维光谱上将通过2θ＝4.0deg和2θ＝16.0deg这两点之间的直线作为背景减去。此后,将非晶成分的光谱强度值A规定为A:2θ＝8.8deg～9.8deg区域内强度值最小的值,四个晶面的结晶峰强度值P1、P2、P3、P4如下规定。

[0318] P1:位于2θ＝7.0deg～9.2deg区域内的峰的峰顶强度值

[0319] P2:位于2θ＝9.2deg～10.6deg内的峰的峰顶强度值

[0320] P3:位于2θ＝10.6deg～12.0deg内的峰的峰顶强度值

[0321] P4:位于2θ＝12.0deg～14.0deg内的峰的峰顶强度值

[0322] 结晶度C规定为C＝(P1+P2+P3+P4)/A,

[0323] 取向度D规定为D＝P2/P4。

[0324] <对金属端子的密封强度(初始)的测定>

[0325] 按照以下方法测定实施例1～7和比较例1的粘接性膜对金属端子的密封强度(初始)。结果示于表1。准备纵向50mm、横向22.5mm、厚度0.4mm的铝(JIS H4160:1994 A8079H-O)作为金属端子。此外,将实施例和比较例中得到的各金属端子用粘接性膜裁切成长45mm、宽10mm。继而将金属端子用粘接性膜置于金属端子之上,得到金属端子/粘接性膜的叠层

体。此时,按照金属端子的纵向和横向分别与金属端子用粘接性膜的长度方向和宽度方向一致、并且金属端子与金属端子用粘接性膜的中心一致的方式叠层。另外,金属端子用粘接性膜的树脂层A配置在金属端子侧。接着,在将聚四氟乙烯膜(PTFE膜,厚度100μm)置于该叠层体的金属端子用粘接性膜之上(利用PTFE膜覆盖金属端子用粘接性膜的表面)的状态下,放置在已加热至200℃的压力机上(金属端子在加热板侧),并放置硅酮海绵片材,以压力0.25MPa静置16秒,使粘接性膜与金属端子热熔接。将热熔接后的叠层体自然冷却至25℃。接着,在25℃的环境下,用Tensilon万能材料测试机(A&D公司制RTG-1210)将金属端子用粘接性膜从金属端子剥离。将剥离时的最大强度作为对金属端子的密合强度(N/15mm)。其中,密合强度(N/15mm)是根据对宽度10mm的金属端子用粘接性膜测得的密合强度(N/15mm)的换算值。剥离速度设为50mm/分钟,剥离角度设为180°,卡盘间距设为30mm,取三次测定的平均值。结果示于表1。其中,在200℃温度和0.25MPa表面压力的加热加压环境下静置16秒的处理是设想了上述预粘接工序和正式粘接工序所施加的热量和压力的处理。

[0326] <对金属端子的密封强度(电解液浸渍后)的测定>

[0327] 按照以下方法测定实施例1~7和比较例1的粘接性膜对金属端子的密封强度(电解液浸渍后)。结果示于表1。准备纵向50mm、横向22.5mm、厚度0.4mm的铝(JIS H4160:1994A8079H-O)作为金属端子。此外,将实施例和比较例中得到的各金属端子用粘接性膜裁切成长45mm、宽10mm。继而将金属端子用粘接性膜置于金属端子之上,得到金属端子/粘接性膜的叠层体。此时,按照金属端子的纵向和横向分别与金属端子用粘接性膜的长度方向和宽度方向一致、并且金属端子与金属端子用粘接性膜的中心一致的方式叠层。另外,金属端子用粘接性膜的树脂层A配置在金属端子侧。接着,在将聚四氟乙烯膜(PTFE膜,厚度100μm)置于该叠层体的金属端子用粘接性膜之上(利用PTFE膜覆盖金属端子用粘接性膜的表面)的状态下,放置在已加热至200℃的压力机上(金属端子在加热板侧),并放置硅酮海绵片材,以压力0.25MPa静置16秒,使粘接性膜与金属端子热熔接。将热熔接后的叠层体自然冷却至25℃。接着将所得到的叠层体放入100mL塑料瓶中,其中混合电解液(EC(碳酸乙烯酯)/DMC(碳酸二甲酯)/DEC(碳酸二乙酯)=1:1:1)100g+纯水1000ppm,紧密密封。将密封好的容器放入85℃的烘箱中,经过24小时后取出,用水洗去电解液,将所得到的叠层体静置30分钟以自然干燥。接着,在25℃的环境下,用Tensilon万能材料测试机(A&D公司制RTG-1210)将金属端子用粘接性膜从金属端子剥离。将剥离时的最大强度作为对金属端子的密合强度(N/15mm)。剥离速度设为50mm/分钟,剥离角度设为180°,卡盘间距设为30mm,取三次测定的平均值。结果示于表1。其中,在200℃温度和0.25MPa表面压力的加热加压环境下静置16秒的处理是设想了上述预粘接工序和正式粘接工序所施加的热量和压力的处理。<粘接性膜的最外层表面的十点平均粗糙度>

[0328] 按照JIS B0601:1994规定的方法对实施例1~7、比较例1所得到的各金属端子用粘接性膜的树脂层A的表面测定十点平均粗糙度。测定使用三丰制小型表面粗糙度测定机SURFTEST SJ-210,在测定速度0.5mm、区域AUTO的测定条件下进行测定。其结果,十点平均粗糙度在实施例1中为0.34μm、在实施例2中为0.90μm、在实施例3中为0.26μm、在实施例4中为0.24μm、在实施例5中为0.35μm、在实施例6中为0.35μm、在实施例7中为0.35μm、在比较例1中为0.40μm。

[0329] <热收缩率(%)的测定>

[0330] 将金属端子用粘接性膜裁切成长度110mm(MD)×宽度10mm(TD)的尺寸,作为试验片。接着,用金属尺测量试验片的长度M(mm)。接着,用胶带将试验片的长度方向的端部(约10mm)固定在金属丝网上,使试验片形成悬挂在金属丝网上的状态。在该状态下,置于加热至190℃的烘箱内120秒之后,将试验片与金属丝网一起取出,在室温(25℃)环境下自然冷却。接着,用金属尺测量自然冷却至室温后的试验片的长度N(mm)。通过下式计算出金属端子用粘接性膜的热收缩率。

[0331] 热收缩率(%)=(1-(长度N/长度M))×100

[0332] [表1]

[0333]

表 1	金属端子用粘接性膜							
	形成一侧表面的树脂层 A (加热后)			中间层	全部层	对金属端子的密封强度 (N/15mm)		热收缩率
	结晶度 (XRD)	岛部比率的偏在度	取向度	结晶度 (XRD)	结晶度 (DSC)	初始	电解液浸渍后	%
实施例 1	13.5	0.20	1.64	16.0	65.2	42.0	36.0	25
实施例 2	12.2	0.20	1.33	9.9	70.5	40.0	33.2	54
实施例 3	12.6	0.17	1.26	18.4	50.7	41.0	33.5	23
实施例 4	14.2	0.90	1.60	7.2	49.3	45.0	26.3	20
实施例 5	18.6	0.20	1.63	16.5	73.7	50.2	38.1	15
实施例 6	20.3	0.20	1.62	16.2	68.2	49.2	37.6	15
实施例 7	20.3	0.20	1.59	16.5	75.0	50.1	37.9	14
比较例 1	10.1	0.30	1.04	-	45.7	33.0	9.8	65

[0334] 如上所述,本发明提供了下述所示方式的发明。

[0335] 第1项:一种金属端子用粘接性膜,其介于与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子和封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料之间,其中,

[0336] 形成上述金属端子用粘接性膜的至少一侧表面的树脂层A含有酸改性聚烯烃,

[0337] 使用X射线衍射装置在下述条件下对于对上述金属端子用粘接性膜进行了200℃、0.25MPa、16秒的加热后的上述树脂层A测得的结晶度为11以上。

[0338] (测定条件)

[0339] • X射线照射角度设为相对于上述树脂层A的上述表面(0°)为0.09°。

[0340] • 测定范围设为从上述树脂层A的上述表面到深度5μm的范围。

[0341] • X射线探测器的相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

[0342] 第2项:根据第1项所述的金属端子用粘接性膜,其中,上述树脂层A在利用红外光谱法进行分析时检测到来自马来酸酐的峰。

[0343] 第3项:根据第1项或第2项所述的金属端子用粘接性膜,其中,上述树脂层A中海岛结构的岛部比率的偏在度为1.0以下。

[0344] 第4项:根据第1~3项中任一项所述的金属端子用粘接性膜,其中,上述树脂层A的上述加热后的取向度为1.0以上。

[0345] 第5项:根据第1~4项中任一项所述的金属端子用粘接性膜,其中,上述金属端子用粘接性膜由聚烯烃系树脂形成。

[0346] 第6项:根据第1~5项中任一项所述的金属端子用粘接性膜,其中,上述金属端子用粘接性膜由依次具有配置在上述金属端子侧的第一树脂层、中间层和配置在上述蓄电器

件用外包装材料侧的第二树脂层的叠层体构成,上述第一树脂层为上述树脂层A。

[0347] 第7项:根据第6项所述的金属端子用粘接性膜,其中,使用X射线衍射装置在下述条件下对上述中间层测得的结晶度为7.0以上。

[0348] •X射线照射角度设为相对于中间层的表面(0°)为0.19°和0.22°。

[0349] •X射线探测器的相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

[0350] 第8项:一种金属端子用粘接性膜的制造方法,其中,上述金属端子用粘接性膜介于与蓄电器件元件的电极电连接的金属端子和封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料之间,

[0351] 形成上述金属端子用粘接性膜的至少一侧表面的树脂层A含有酸改性聚烯烃,

[0352] 使用X射线衍射装置在下述条件下对于对上述金属端子用粘接性膜进行了200℃、0.25MPa、16秒的加热后的上述树脂层A测得的结晶度为11以上。

[0353] (测定条件)

[0354] •X射线照射角度设为相对于上述树脂层A的上述表面(0°)为0.09°。

[0355] •测定范围设为从上述树脂层A的上述表面到深度5μm的范围。

[0356] •X射线探测器的相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

[0357] 第9项:一种在金属端子上装配第1~7项中任一项所述的金属端子用粘接性膜而形成的带有金属端子用粘接性膜的金属端子。

[0358] 第10项:一种蓄电器件,其包括:

[0359] 至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;

[0360] 封装上述蓄电器件元件的蓄电器件用外包装材料;和

[0361] 分别与上述正极和上述负极电连接并伸出到上述蓄电器件用外包装材料的外侧的上述金属端子,

[0362] 在上述金属端子与上述蓄电器件用外包装材料之间存在金属端子用粘接性膜,

[0363] 使用X射线衍射装置在下述条件下对上述金属端子用粘接性膜的上述树脂层A测得的结晶度为11以上。

[0364] (测定条件)

[0365] •X射线照射角度设为相对于上述树脂层A的上述表面(0°)为0.09°。

[0366] •测定范围设为从上述树脂层A的上述表面到深度5μm的范围。

[0367] •探测器使用R-AXIS,相机长度设为500mm,X射线波长设为0.92Å,曝光时间设为30秒。

[0368] 第11项:一种蓄电器件的制造方法,其中,

[0369] 上述蓄电器件包括:

[0370] 至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;

[0371] 封装上述蓄电器件元件的上述蓄电器件用外包装材料;和

[0372] 分别与上述正极和上述负极电连接并伸出到上述蓄电器件用外包装材料的外侧的上述金属端子,

[0373] 该制造方法包括使第1～7项中任一项所述的金属端子用粘接性膜介于上述金属端子与上述蓄电器件用外包装材料之间,利用上述蓄电器件用外包装材料封装上述蓄电器件元件的工序。

[0374] 第12项:一种用于蓄电器件的蓄电器件用外包装材料,其中,

[0375] 上述蓄电器件包括:

[0376] 至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;

[0377] 封装上述蓄电器件元件的上述蓄电器件用外包装材料;和

[0378] 分别与上述正极和上述负极电连接并伸出到上述蓄电器件用外包装材料的外侧的上述金属端子,

[0379] 在上述金属端子与上述蓄电器件用外包装材料之间存在金属端子用粘接性膜,

[0380] 上述金属端子用粘接性膜为第1～7项中任一项所述的金属端子用粘接性膜,

[0381] 上述蓄电器件用外包装材料由至少具有基材层、阻隔层和热熔接性树脂层的叠层体构成。

[0382] 第13项:一种套件,其包括用于蓄电器件的蓄电器件用外包装材料和第1～7项中任一项所述的金属端子用粘接性膜,

[0383] 上述蓄电器件包括:

[0384] 至少具有正极、负极和电解质的蓄电器件元件;

[0385] 封装上述蓄电器件元件的上述蓄电器件用外包装材料;和

[0386] 分别与上述正极和上述负极电连接并伸出到上述蓄电器件用外包装材料的外侧的上述金属端子,

[0387] 在使用时,以上述金属端子用粘接性膜介于上述金属端子与上述蓄电器件用外包装材料之间的方式使用。

[0388] 附图标记说明

[0389] 1:金属端子用粘接性膜;2:金属端子;3:蓄电器件用外包装材料;3a:蓄电器件用外包装材料的周缘部;4:蓄电器件元件;10:蓄电器件;11:中间层;12a:第一树脂层;12b:第二树脂层;31:基材层;32:粘接剂层;33:阻隔层;34:粘接层;35:热熔接性树脂层。

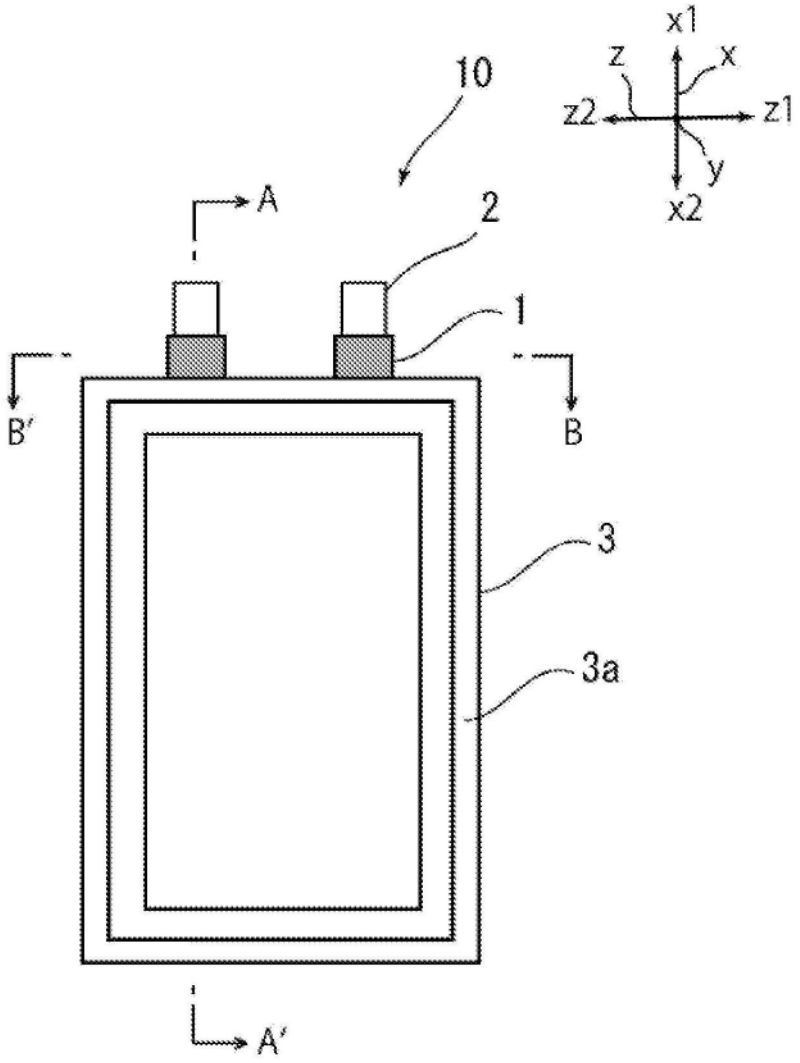


图1

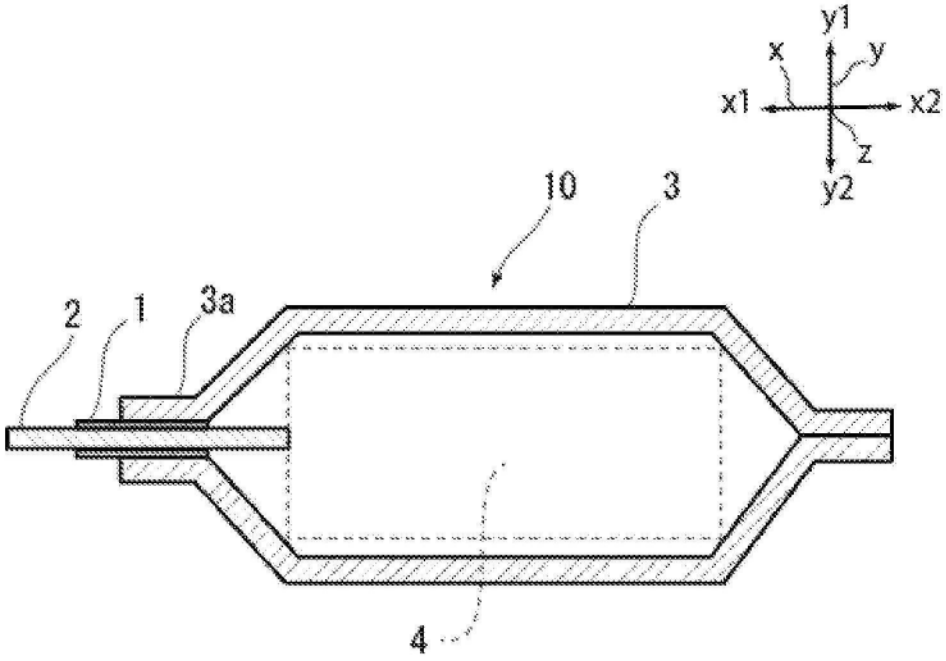


图2

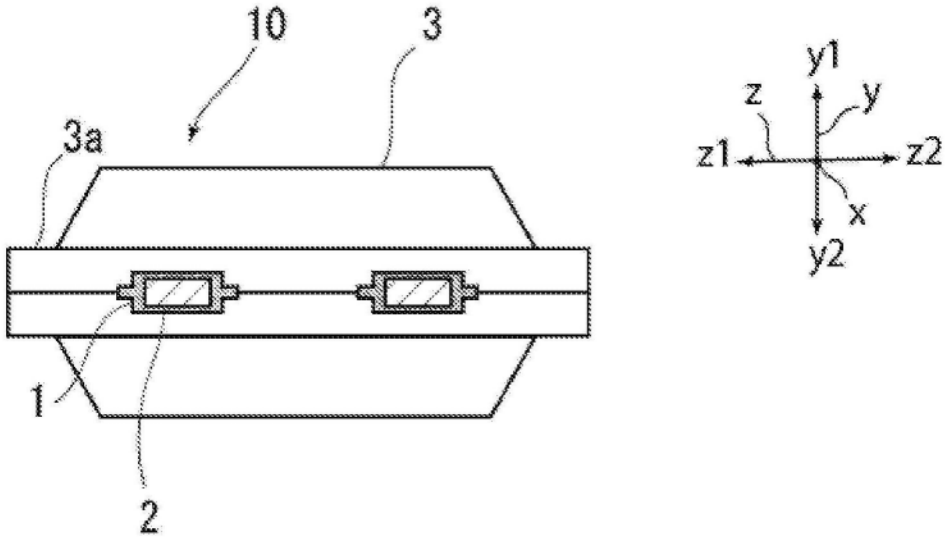


图3

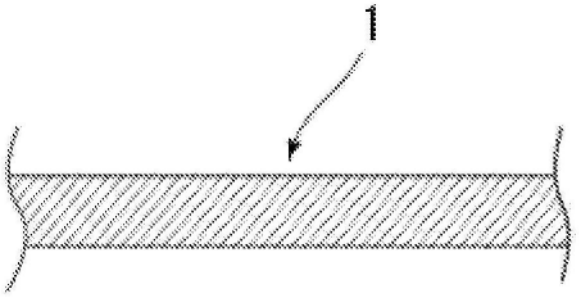


图4

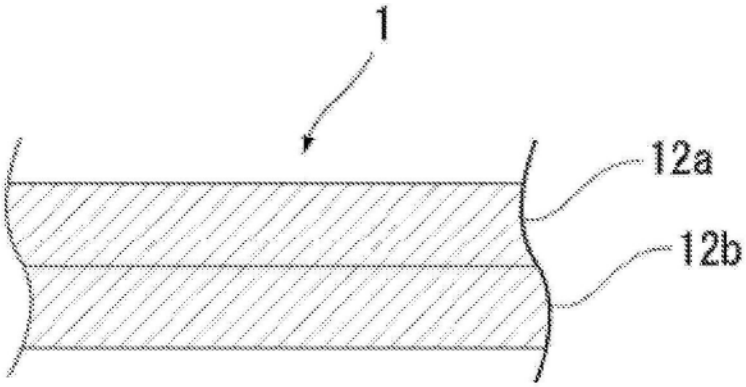


图5

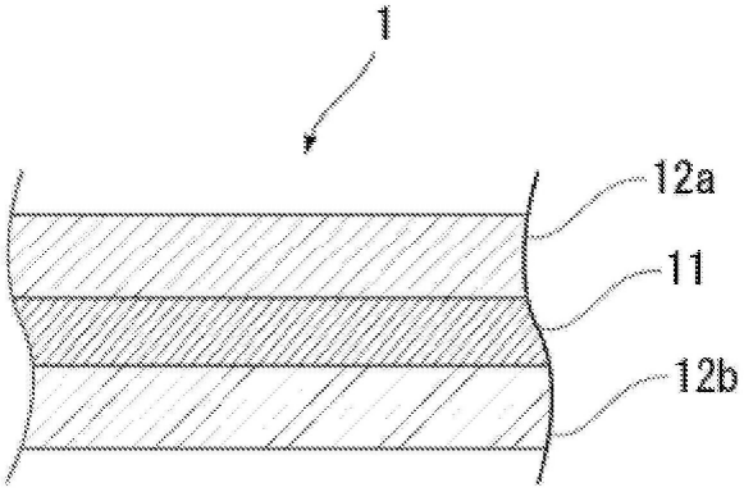


图6

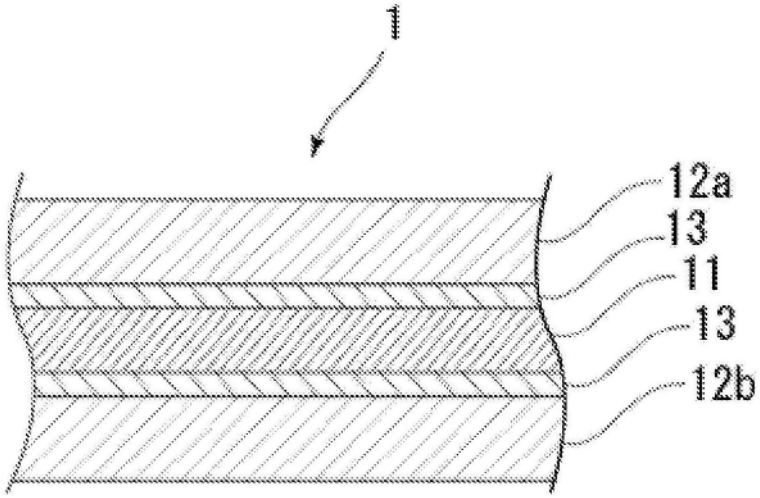


图7

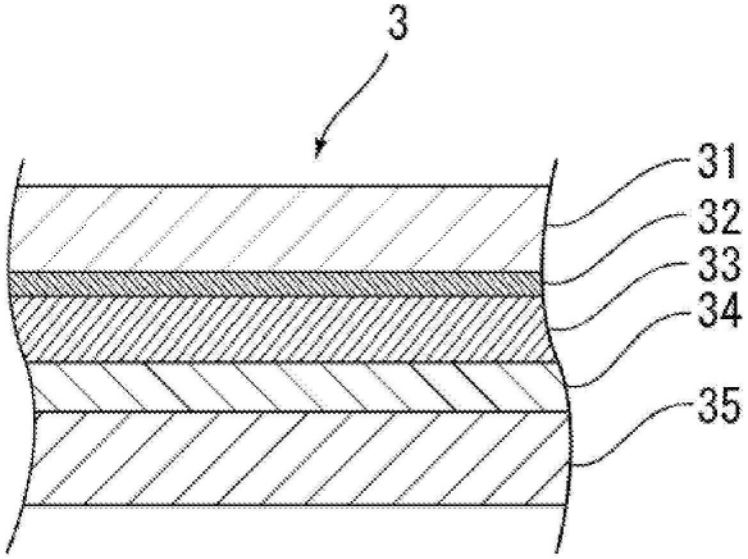


图8