

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 15 日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/199551 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 175/04 (2006.01) C08G 18/72 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01) C08G 18/79 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) H01M 2/02 (2006.01)
B32B 15/095 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064655
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 17 日(17.05.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-117745 2015 年 6 月 10 日(10.06.2015) JP
特願 2015-172912 2015 年 9 月 2 日(02.09.2015) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 深瀬 一成(FUKASE, Kazunari); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 江夏 寛人(KOUKA, Hiroto); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 中川 康宏(NAKAGAWA, Yasuhiro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 土井 満(DOI, Mitsuru); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ADHESIVE FOR LAMINATING METAL FOIL AND RESIN FILM, LAMINATED BODY, PACKAGING MATERIAL FOR BATTERY EXTERIOR, AND BATTERY CASE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤、積層体、電池外装用包装材並びに電池ケース及びその製造方法

(57) Abstract: This adhesive for laminating a metal foil and a resin film contains a polyol (A), a multimer (B) of a polyisocyanate, and a metal compound (C) which is a compound of at least one metal selected from group 7 and group 12. The multimer (B) of the polyisocyanate contains a multimer (b1) of a saturated aliphatic polyisocyanate and a multimer (b2) of a saturated alicyclic polyisocyanate. The adhesive for laminating a metal foil and a resin film has excellent adhesive strength, and is superior in heat resistance and electrolytic solution resistance.

(57) 要約: ポリオール (A)、ポリイソシアネートの多量体 (B)、並びに 7 族及び 12 族の少なくとも 1 種の金属の化合物である金属化合物 (C) を有する、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤であって、前記ポリイソシアネートの多量体 (B) が、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体 (b1) 及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体 (b2) を含む、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤は、優れた接着力を有し、耐熱性、耐電解液性に優れる。

WO 2016/199551 A1

明 細 書

発明の名称：

金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤、積層体、電池外装用包装材
並びに電池ケース及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池などの二次電池の外装材用の接着剤に好適な、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤、該金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤を用いて製造される積層体、該積層体を用いた電池外装用包装材、該電池外装用包装材を成形して得られる電池ケース、及び該電池ケースの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、ノートパソコン、携帯電話などの電子機器は、小型化、軽量化、薄型化が進行している。従って、電子機器用の二次蓄電池についても、高エネルギー密度化、軽量化が要求されており、従来の鉛蓄電池やニッケル水素電池に代わり高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池の開発が盛んに行われている。更には、電気自動車やハイブリッド車の電源にも使用可能なリチウムイオン電池が実用化されている。

[0003] リチウムイオン電池では、正極材としてリチウムを含む化合物、負極材としてグラファイトやコークスなどの炭素材料が用いられる。更に、正極及び負極の間には、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチルなどの浸透力を有する非プロトン性の溶媒に、電解質として LiPF_6 、 LiBF_4 等のリチウム塩を溶解した電解液、又はその電解液を含浸させたポリマーゲルからなる電解質層が備えられている。

[0004] 従来から、電池ケース用包装材としては、外側層としての耐熱性樹脂延伸フィルム層と、アルミニウム箔層と、内側層としての熱可塑性樹脂未延伸フィルム層とを順次積層した積層体が知られている。このような構造の電池ケース用包装材を用いて得られる電池ケースの場合、電解液のような浸透力を

有する溶媒が電池の外装に用いられている積層体中のシーラントとなるフィルム層を通過すると、アルミニウム箔層と樹脂フィルム層間のラミネート強度が低下し、電解液が漏れ出す原因となりかねない。そのため、アルミニウム箔層と内側層との間に、酸無水物基又はカルボキシル基、水酸基等のイソシアネートと反応性を持つ官能基を含有する樹脂と、多官能イソシアネート化合物とを含有する接着剤層を介して接着する電池ケース用包材が開発されている。

[0005] 例えば、特許文献 1 には、プロピレンの単重合体又はプロピレンとエチレンとの共重合体に、エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物をグラフト重合させた変性ポリオレフィン樹脂と多官能イソシアネート化合物を有機溶媒に溶解又は分散させた溶剤型接着剤を用いて接着剤層を形成する方法が記載されている。

[0006] しかしながら、特許文献 1 の変性ポリオレフィン樹脂は長期保存中や溶剤溶解後の経時変化があり、しばしば塗布時の操作性が不安定になることがあり、また、形成される接着剤層の接着力にバラツキが生じるというおそれがあった。また、車載用途等を想定した高温での接着力に劣るという問題もあった。

[0007] 一方、特許文献 2 には、ポリオレフィンポリオールと多官能イソシアネート硬化剤とを必須成分とし、さらに、熱可塑性エラストマー及び／又は粘着付与剤が添加されている接着剤組成物が、特許文献 3 には、ダイマー脂肪酸もしくはその水素添加物に由来する疎水性単位を有するポリエステルポリオール、及び該ポリエステルポリオールのイソシアネート伸長物からなる群から選ばれる 1 種以上の主剤と、クルードトリレンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート及びポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートからなる群から選ばれる 1 種以上のポリイソシアネート化合物からなる硬化剤と、を含む接着剤組成物が、それぞれ記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-92703号公報

特許文献2：特開2005-63685号公報

特許文献3：特開2011-187385号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献2及び特許文献3の場合は、長期の使用時に積層体中のシーラントとなるフィルム層に浸透した電解液が接着剤層に接触すると接着力が低下し、電池の品質が低下するおそれがあった。中でも長期にわたる電解液との接触時には接着力が著しく低下し、電解液が漏れ出す危険性がより高まるという問題があった。

[0010] 本発明は、かかる背景技術の下で完成したものであり、その目的は、優れた接着力を有し、耐熱性及び耐電解液性にバランスよく優れた、ラミネート用金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤を提供することにある。また、本発明の他の目的は、耐熱性及び耐電解液性にバランスよく優れた、電池外装用包装材に好適な、金属箔と樹脂フィルムの積層体を提供することにある。さらに、本発明のその他の目的は、該積層体からなる電池外装用包装材を用いて形成される、耐熱性及び耐電解液性にバランスよく優れた電池ケース及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] すなわち本発明は、以下の〔1〕～〔15〕に関する。

〔1〕ポリオール（A）、ポリイソシアネートの多量体（B）、並びに7族及び12族の少なくとも1種の金属の化合物である金属化合物（C）を有する、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤であって、前記ポリイソシアネートの多量体（B）が、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b1）及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b2）を含む、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔2〕前記ポリオール（A）が、鎖状ポリオレフィンポリオール（a11）及びポリエステルポリオール（a12）の少なくとも1種、飽和の環式炭化

水素構造と2つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有環式炭化水素化合物（a 2）、並びにポリイソシアネート（a 3）を含有する成分を重付加して得られる、ポリウレタンポリオールを含む、上記〔1〕に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔3〕前記ポリエステルポリオール（a 1 2）が、水添ダイマー酸由来の構成単位と水添ダイマージオール由来の構成単位とを有するポリエステルポリオールを含む、上記〔2〕に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔4〕前記飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b 1）が、飽和脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート体を含む、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔5〕前記飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b 2）が、イソホロンジイソシアネートの多量体を含む、上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔6〕前記ポリオール（A）に含まれる水酸基数に対する、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b 1）及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b 2）に含まれるイソシアナト基数の比率が、1～15である、上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔7〕前記金属化合物（C）が、7族及び12族の少なくとも一種のカルボン酸塩を少なくとも1種以上含む、上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔8〕前記金属化合物（C）が亜鉛又はマンガンのカルボン酸塩を含む、上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔9〕溶剤（D）をさらに含む、上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔10〕金属箔と樹脂フィルムが、上記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の

金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層を介して積層された、積層体。

〔11〕前記金属箔がアルミニウム箔であり、前記樹脂フィルムが熱融着性樹脂フィルムを含有する、上記〔10〕に記載の積層体。

〔12〕前記金属箔の厚さが10～100 μm であり、前記樹脂フィルムの厚さが9～100 μm である、上記〔10〕又は〔11〕に記載の積層体。

〔13〕上記〔10〕～〔12〕のいずれかに記載の積層体を用いて得られる、電池外装用包装材。

〔14〕上記〔13〕に記載の電池外装用包装材を用いて得られる、電池ケース。

〔15〕上記〔13〕に記載の電池外装用包装材を深絞り成形又は張り出し成形する、電池ケースの製造方法。

〔16〕前記鎖状ポリオレフィンポリオール（a11）は、ポリブタジエンポリオール及び水添ポリブタジエンポリオールの少なくとも1種を含み、好ましくはポリブタジエンポリオール及び水添ポリブタジエンポリオールの少なくとも1種であり、より好ましくは水添ポリブタジエンポリオールを含み、更に好ましくは水添ポリブタジエンポリオールである、上記〔2〕～〔9〕のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔17〕前記水酸基含有環式炭化水素（a2）は、架橋構造を有する飽和脂環構造を有し、好ましくはノルボルナン骨格、アダマンタン骨格、又はトリシクロデカン骨格を有し、より好ましくはトリシクロデカン骨格を有する、上記〔2〕～〔9〕、及び〔16〕のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔18〕前記ポリイソシアネート（a3）は、飽和脂環式ジイソシアネートであり、好ましくは1，4-シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、1，3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1，4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、又はノルボルナンジイソシアネートであ

り、より好ましくはメチレンビス（４－シクロヘキシルイソシアネート）である、上記〔２〕～〔９〕、〔１６〕及び〔１７〕のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔１９〕前記飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（ｂ２）は、イソホロンジイソシアネートのアロファネート化多量体及びイソシアヌレート体の少なくとも１種であり、好ましくはイソホロンジイソシアネートのアロファネート化多量体である、上記〔１〕～〔９〕、〔１６〕～〔１８〕のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

発明の効果

[0012] 本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤は、接着力に優れ、該金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤を用いて形成される金属箔と樹脂フィルムとの積層体は、耐熱性及び耐電解液性にバランスよく優れることから、リチウムイオン電池などの二次電池の作製に用いられる電池外装用包装材の素材として好適である。また、本発明の電池外装用包装材を用いて形成される電池ケースは、耐熱性及び耐電解液性にバランスよく優れており、それを用いることによって寿命の長い安全な二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] [金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤]

本実施の形態に係る金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤は、ポリオール（Ａ）、ポリイソシアネートの多量体（Ｂ）、並びに７族及び１２族の少なくとも１種の金属の化合物である金属化合物（Ｃ）を有する、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤であって、前記ポリイソシアネートの多量体（Ｂ）が、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（ｂ１）及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（ｂ２）を含む。

本実施の形態に係る金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤において、前記ポリオール（Ａ）は主剤に当たり、ポリイソシアネートの多量体（Ｂ）は硬化剤に当たり、金属化合物（Ｃ）は反応促進剤に当たる。

[0014] 本実施の形態に係る金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤は、金属箔と樹脂フィルムの接着に好適に使用することができ、特に金属箔と樹脂フィルムのラミネート用の接着剤として有用であり、その積層体は電池外装用包装材として好適に使用できる。

ここで、本明細書における「～」は、「～」という記載の前の値以上、「～」という記載の後の値以下を意味する。

[0015] <ポリオール（A）>

本実施の形態に用いられるポリオール（A）（以下、「（A）成分」又は「（A）」ということがある）は、分子構造に2つ以上の水酸基を含有するものであれば特に制限されないが、耐電解液性の観点から、鎖状ポリオレフィンポリオール（a 1 1）、ポリエステルポリオール（a 1 2）、及び飽和の環式炭化水素構造と2つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有環式炭化水素化合物（a 2）の3種から選ばれる少なくとも1種、並びにポリイソシアネート（a 3）を含有する成分を重付加して得られる、ポリウレタンポリオール（A 1）を含むことが好ましい。

同様の観点から、ポリオール（A）は、鎖状ポリオレフィンポリオール（a 1 1）及びポリエステルポリオール（a 1 2）の少なくとも1種、及びポリイソシアネート（a 3）を含有する成分を重付加して得られる、ポリウレタンポリオール（A 2）を含むことがより好ましい。

同様の観点から、ポリオール（A）は、鎖状ポリオレフィンポリオール（a 1 1）及びポリエステルポリオール（a 1 2）の少なくとも1種、飽和の環式炭化水素構造と2つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有環式炭化水素化合物（a 2）、並びにポリイソシアネート（a 3）を含有する成分を重付加して得られる、ポリウレタンポリオール（A 3）を含むことが更に好ましい。

上記のポリオール（A）、ポリウレタンポリオール（A 1）、ポリウレタンポリオール（A 2）及びポリウレタンポリオール（A 3）は、由来成分として、鎖状ポリオレフィンポリオール（a 1 1）及びポリエステルポリオール（a 1 2）を含むことが好ましい。

ル（a 1 2）の少なくとも１種を含むことが好ましいが、耐電解液性の観点から、鎖状ポリオレフィンポリオール（a 1 1）を含むことがより好ましい。

[0016] ポリオール（A）は、本実施の形態の効果を阻害しない範囲内で、上記ポリウレタンポリオール（A 1）、（A 2）及び（A 3）以外のポリオールを含んでいてもよいが、耐電解液性の観点からは含まないことが好ましい。

ポリオール（A）がポリウレタンポリオール（A 1）を含む場合、ポリオール（A）中における、ポリウレタンポリオール（A 1）の含有量は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、更に好ましくは９５質量％以上、より更に好ましくは１００質量％である。

ポリオール（A）がポリウレタンポリオール（A 2）を含む場合、ポリオール（A）中における、ポリウレタンポリオール（A 2）の含有量は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、更に好ましくは９５質量％以上、より更に好ましくは１００質量％である。

ポリオール（A）がポリウレタンポリオール（A 3）を含む場合、ポリオール（A）中における、ポリウレタンポリオール（A 3）の含有量は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、更に好ましくは９５質量％以上、より更に好ましくは１００質量％である。

ポリオール（A）中における、（a 1 1）成分、（a 1 2）成分、（a 2）成分、及び（a 3）成分の総含有量は、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、更に好ましくは９５質量％以上、より更に好ましくは１００質量％である。

[0017] 〔鎖状ポリオレフィンポリオール（a 1 1）〕

本実施の形態の鎖状ポリオレフィンポリオール（a 1 1）は、脂環構造を含まないポリオレフィンポリオールを意味する。

本実施の形態に用いられる鎖状ポリオレフィンポリオール（a 1 1）（以下、「ポリオレフィンポリオール（a 1 1）」又は「（a 1 1）成分」又は「（a 1 1）」ともいう）は、分子中に１種又は２種以上のオレフィンを重

合又は共重合させてなるポリオレフィン骨格と、2つ以上の水酸基とを含有し、かつ脂環構造を有さないものであれば特に制限されない。

鎖状ポリオレフィンポリオール（a 1 1）は、水素化されたもの（水素添加物）であっても水素化されていないもの（非水素添加物）であってもよいが、耐電解液性の観点から、水素添加物（水添体）の方が好ましい。

鎖状ポリオレフィンポリオール（a 1 1）の具体例としては、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオールなどのポリジエンポリオール、ポリジエンポリオールとポリオレフィンのグラフト重合物及びこれらのポリジエンポリオールやグラフト重合物の水素添加物等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上混合して使用することができる。

これらの市販品としては、例えば、G-1000、G-3000、G1-1000、G1-3000（いずれも日本曹達株式会社製）、エポール（出光興産株式会社製）等が挙げられる。

[0018] [ポリエステルポリオール（a 1 2）]

本実施の形態のポリエステルポリオール（a 1 2）（以下、「（a 1 2）成分」又は「（a 1 2）」ともいう）は、分子中にエステル結合と、2つ以上の水酸基を含有するものであれば特に制限されない。

また、ポリエステルポリオール（a 1 2）は、耐電解液性の観点から、水添ダイマー酸由来の構成単位と水添ダイマージオール由来の構成単位とを有するポリエステルポリオール、及びヒマシ油の少なくとも1種が好ましく、水添ダイマー酸由来の構成単位と水添ダイマージオール由来の構成単位とを有するポリエステルポリオールを含むことがより好ましく、水添ダイマー酸由来の構成単位と水添ダイマージオール由来の構成単位とを有するポリエステルポリオールであることが更に好ましい。

[0019] 本実施の形態における「ダイマー酸」とは、エチレン性二重結合を有する脂肪酸（以下、「不飽和脂肪酸A」ともいう）を二重結合部で反応して得られるダイマー酸（二量体酸）をいう。

不飽和脂肪酸Aの炭素数は、14～22が好ましい。このように比較的長

い炭化水素鎖を有することにより、耐電解液性が向上するものと考えられる。

上記ダイマー酸は、好ましくはエチレン性二重結合を2～4個有する不飽和脂肪酸Aとエチレン性二重結合を1～4個有する不飽和脂肪酸Aとを反応して得られる二量体酸であり、より好ましくはエチレン性二重結合を2個有する不飽和脂肪酸Aとエチレン性二重結合を1又は2個有する不飽和脂肪酸Aとを反応して得られる二量体酸である。これら二量体酸の由来成分である2つの不飽和脂肪酸Aは、異なる種類であっても同一の種類であってもよい。

上記不飽和脂肪酸Aとしては、テトラデセン酸（ツズ酸、マッコウ酸、ミリストオレイン酸）、ヘキサデセン酸（パルミトレイン酸等）、オクタデセン酸（オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸等）、エイコセン酸（ガドレイン酸等）、ドコセン酸（エルカ酸、セトレイン酸、ブラシジン酸等）、テトラデカジエン酸、ヘキサデカジエン酸、オクタデカジエン酸（リノール酸等）、エイコサジエン酸、ドコサジエン酸、オクタデカトリエン酸（リノレン酸等）、エイコサテトラエン酸（アラキドン酸等）等が挙げられ、オレイン酸もしくはリノール酸がもっとも好ましい。得られるダイマー酸は、通常、二重結合の結合部位や異性化によって、構造が異なるダイマー酸混合物であり、分離して使用してもよいが、そのまま使用できる。さらに、得られるダイマー酸は、少量のモノマー酸（例えば6質量%以下、特に4質量%以下）やトリマー酸以上のポリマー酸等（例えば6質量%以下、特に4質量%以下）を含有していてもよい。

[0020] 本実施の形態における「水添ダイマー酸」とは、上記ダイマー酸の炭素－炭素二重結合を水素化して得られる飽和ジカルボン酸をいう。水添ダイマー酸の市販品としては、例えば、EMPOL 1008及びEMPOL 1062（いずれもBASF製）、PRIPOL 1009等（Croda製）などを挙げることができる。

[0021] 本実施の形態における「水添ダイマージオール」とは、上記ダイマー酸、

上記水添ダイマー酸及びその低級アルコールエステルの少なくとも1種を触媒存在下で還元して、ダイマー酸のカルボン酸或いはカルボキシレート部分をアルコールとし、原料に炭素-炭素二重結合を有する場合にはその二重結合を水素化したジオールを主成分としたものである。水添ダイマージオールの市販品としては、例えば、Sovermol 908 (BASF製) や PRIPOL 2033 等 (Croda製) を挙げることができる。

[0022] 本実施の形態に用いられるポリエステルポリオール (a12) は、前記水添ダイマー酸を必須成分とする酸成分と、前記水添ダイマージオールを必須成分とするアルコール成分とを、ブチルスズジラウレート等のエステル化触媒の存在下で縮合反応 (脱水エステル化反応) を行うことによって製造することができる。もしくは、前記水添ダイマー酸の低級アルキルエステルを必須成分とするエステル成分と、前記水添ダイマージオールを必須成分とするアルコール成分とを、エステル交換触媒の存在下でエステル交換反応を行うことによって製造することができる。

[0023] [飽和の環式炭化水素構造と2つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有環式炭化水素化合物 (a2)]

本実施の形態に用いられる飽和の環式炭化水素構造と2つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有環式炭化水素化合物 (a2) (以下、「水酸基含有環式炭化水素 (a2)」又は「(a2) 成分」又は「(a2)」ともいう) は、本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の耐電解液性の観点から、飽和脂環式炭化水素構造と2つ以上の水酸基を有し、その他の部分の構造が炭化水素からなる化合物であれば特に制限はない。

飽和環式炭化水素構造としては、シクロペンタン骨格、シクロヘキサン骨格、シクロヘプタン骨格等のシクロアルカン骨格、ノルボルナン骨格、アダマンタン骨格、トリシクロデカン骨格等の架橋構造を有する飽和脂環構造等が挙げられ、そのような構造を持つ水酸基含有環式炭化水素 (a2) としては、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジ

メタノール、ノルボルナンジオール、アダマンタンジオール、トリシクロデカンジオール、アダマンタントリオール等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上混合して使用することができる。好ましくは架橋構造を有する飽和脂環構造を含むものであり、ノルボルナンジオール、アダマンタンジオール、トリシクロデカンジオール、アダマンタントリオール等が好ましい例として挙げられる。それらの市販品としては、アダマンタントリオール（出光興産株式会社製、三菱ガス化学株式会社製）、TCDアルコールDM（オクセア社製）等が挙げられる。

[0024] [ポリイソシアネート (a3)]

本実施の形態に用いるポリイソシアネート (a3) (以下、「(a3)成分」又は「(a3)」ともいう) としては、イソシアナト基を2つ以上含有する化合物、もしくはその多量体であれば特に制限はない。例えば、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1, 4-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート等の飽和脂環式ジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサンメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、またこれらのアロファネート化多量体、イソシアヌレート体、ビウレット変性物等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上混合して使用することができる。好ましくは飽和脂環式ジイソシアネートであり、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1, 4-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート等

が挙げられ、特に好ましくはイソホロンジイソシアネート（3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート）、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）（別名：ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート）である。これらの市販品としては、デスモジュールI、デスモジュールW（それぞれバイエル社製）、IPDI、H12MDI（それぞれデグッサ社製）等が挙げられる。

[0025] [ポリウレタンポリオールの製造方法]

本実施の形態に用いるポリウレタンポリオール（a11）の製造方法の一例としては、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、ビスマストリス（2-エチルヘキサノエート）、ジルコニウムテトラアセチルアセトネートのような公知のウレタン化触媒の存在下又は非存在下で、ポリオレフィンポリオール（a11）及び／又はポリエステルポリオール（a12）と、ポリイソシアネート（a3）と、必要に応じて水酸基含有環式炭化水素化合物（a2）とを重付加反応させることにより行える。反応時間を短縮するために、触媒の存在下で反応させてもよく、かつ好ましい。触媒の添加量は、（a11）、（a12）、（a2）及び（a3）成分の総量100質量部に対して0.001～1.00質量部であることが好ましく、0.005～0.50質量部がより好ましく、0.01～0.30質量部が更に好ましい。0.001質量部以上であれば、十分に反応が早くなり、1質量部以下であれば接着力を保持できる。

[0026] また重付加の反応は、ポリオレフィンポリオール（a11）及び／又はポリエステルポリオール（a12）と、水酸基含有環式炭化水素化合物（a2）と、ポリイソシアネート（a3）とを全て一度に反応させてもよいし、ポリオレフィンポリオール（a11）及び／又はポリエステルポリオール（a12）と、水酸基含有環式炭化水素化合物（a2）とをそれぞれ別々に、もしくは適当に組み合わせてポリイソシアネート（a3）と反応させた後、全ての成分を混合してさらに反応させてもよい。後者の方法は例えば、水酸基含有環式炭化水素化合物（a2）とポリイソシアネート（a3）を反応させ

てポリウレタンポリイソシアネートを得た後、ポリオレフィンポリオール（a 1 1）及び／又はポリエステルポリオール（a 1 2）を反応させてポリウレタンポリオールを得る、といった方法が挙げられる。

[0027] また、この重付加の反応は、溶媒中で行ってもよい。用いる溶媒に特に制限はないが、後述する本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤に含むことができる溶剤（D）と同じ物を使用すれば、溶媒留去等の工程を省くことができ、より低コストかつ環境負荷を抑えて製造することができる。

溶媒の添加量は、（a 1 1）、（a 1 2）、（a 2）及び（a 3）成分の総量 100 質量部に対して 50～500 質量部であることが好ましく、50～200 質量部がより好ましく、80～120 質量部が更に好ましい。

[0028] また、この重付加の反応において、ヒドロキノンモノメチルエーテル等の酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤の添加量は、（a 1 1）、（a 1 2）、（a 2）及び（a 3）成分の総量 100 質量部に対して 0.001～1.00 質量部であることが好ましく、0.005～0.50 質量部がより好ましく、0.01～0.35 質量部が更に好ましい。

[0029] ポリウレタンポリオールを製造する際の、（a 1 1）、（a 1 2）及び（a 2）成分に含まれる水酸基数に対する、ポリイソシアネート（a 3）に含まれるイソシアナト基数の比率（以下「NCO／OH比」ともいう）は、0.5～1.1であることが好ましく、0.7～1.05であることがより好ましく、0.8～1.0であることが更に好ましい。0.5以上であれば、本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の接着力が、電解液に接しても低下しにくくなり、1.1以下であれば、ポリウレタンポリオール製造時のゲル化が起きにくく、また本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤の塗布時の操作性が良好となる。

なお各ポリオール成分に含まれる水酸基数は、JIS K 1557-1：2007（滴定法）のA法にて求めることができる。各イソシアネート成

分に含まれるイソシアナト基数は、J I S K 6806 : 2003（滴定法）にて求めることができる。

[0030] (a 2) 成分は含まなくてもよいが、含むことが好ましい。(a 2) 成分を含む場合、ポリウレタンポリオールを製造する際の、(a 1 1) 及び (a 1 2) 成分の総量 100 質量部に対する、(a 2) 成分の比率は、1 ~ 100 質量部であることが好ましく、5 ~ 50 質量部であることがより好ましく、5 ~ 20 質量部であることが更に好ましい。1 質量部以上であれば、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の接着力が、電解液に接しても低下しにくくなり、100 質量部以下であれば、ポリウレタンポリオールの溶剤への溶解性及び、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤の塗布時の操作性が良好となる。

[0031] <ポリイソシアネートの多量体 (B)>

本実施の形態におけるポリイソシアネートの多量体 (B)（以下、「(B) 成分」又は「(B)」ということがある）は、本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤に硬化剤として配合するものである。

このように、ポリイソシアネートを多量体にすることにより、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤が耐熱性及び耐電解液性に優れたものとなる。その理由は不明であるが、イソシアヌレート体及びアロファネート化多量体等の構造が耐熱性及び耐電解液性に優れているからであると推測される。

[0032] 本実施の形態におけるポリイソシアネートの多量体 (B) は、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体 (b 1) 及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体 (b 2) を共に含む。飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体 (b 1) 及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体 (b 2) を共に含む場合は、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体 (b 1) 単独に比べて、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層が電解液に接した場合の接着強度が高くなり、反対に飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体 (b 2) 単独に比べて、高温下での接着強度が高くなる。

なお、本実施の形態のポリイソシアネートの多量体（B）は、金属箔と樹脂フィルムとのラミネート用接着剤の調製時に、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b 1）及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b 2）を予め混合したものを投入しても、別々に投入しても構わない。

[0033] 本実施の形態に用いる飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b 1）（以下、「（b 1）成分」又は「（b 1）」ということがある）は、2つ以上のイソシアナト基を有する飽和脂肪族化合物の多量体であれば特に制限されない。例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2，4，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートのアロファネート化多量体、イソシアヌレート体、ビウレット変性物等が挙げられる。高温下での接着強度の観点から、飽和脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート体を含むことが好ましく、飽和脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート体により好ましい。

[0034] 本実施の形態に用いる飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b 2）（以下、「（b 2）成分」又は「（b 2）」ということがある）は、2つ以上のイソシアナト基及び飽和脂環構造を有する化合物の多量体であれば特に制限されない。例えば、1，4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、1，3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1，4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート等の飽和脂環式ジイソシアネート等の多量体を含むことが好ましく、多量体としては、アロファネート化多量体、イソシアヌレート体、ビウレット変性物等が挙げられ、耐電解液性の観点から、イソホロンジイソシアネートのアロファネート化多量体、イソシアヌレート体、ビウレット変性物が好ましい。

[0035] ポリイソシアネートの多量体（B）は、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b 1）及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b 2）以外のポリイソシアネートの多量体を含んでいてもよいが、含まないことが好まし

い。

ポリイソシアネートの多量体（B）中における、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b 1）及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b 2）の合計量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。

[0036] 飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b 1）及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b 2）の総量に対する、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b 1）の質量比 $[(b 1) / ((b 1) + (b 2))]$ は、好ましくは0.05～0.70、より好ましくは0.10～0.60、更に好ましくは0.20～0.50、より更に好ましくは0.30～0.40である。

[0037] ポリオール（A）に含まれる水酸基数に対する、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b 1）及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b 2）に含まれるイソシアナト基数の比率（NCO/OH比）は、1～15が好ましく、2～13がより好ましい。NCO/OH比が1以上であれば、本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の、特に樹脂フィルムに対する接着力が良好になり、NCO/OH比が15以下であれば、本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の接着力が、電解液に接しても低下しにくくなる。

[0038] <7族及び12族の少なくとも1種の金属の化合物である金属化合物（C）>

本実施の形態における周期律表の7族及び12族の少なくとも1種の金属の化合物である金属化合物（C）（以下、「7族及び／又は12族の金属化合物（C）」又は「金属化合物（C）」又は「（C）成分」又は「（C）」ともいう）は、本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤中のポリウレタンポリオール（A）及びポリイソシアネートの多量体（B）の反応を促進するための反応促進剤として配合するものである。

[0039] 本実施の形態に用いる7族及び12族の少なくとも1種の金属の化合物で

ある金属化合物（C）は、マンガン、テンネチウム、レニウム、から選ばれる7族、亜鉛、カドミウム、水銀から選ばれる12族の各金属元素を含む化合物を単独又は併用することができる。

7族及び12族の少なくとも1種の金属の化合物である金属化合物（C）として、例えば、金属ヘキサン酸塩、金属オクチル酸塩（2-エチルヘキサン酸塩）、金属ネオデカン酸塩、金属ステアリン酸塩、金属オレイン酸塩等の金属カルボン酸塩、金属アセチルアセトナート等が挙げられる。中でも長期電解液浸漬後の接着強度の観点から、金属カルボン酸塩を含むことが好ましく、マンガン及び亜鉛から選ばれる金属のカルボン酸塩を少なくとも1種以上含むことがより好ましく、亜鉛のカルボン酸塩を含むことが更に好ましい。

具体的には、7族及び12族の少なくとも1種の金属の化合物である金属化合物（C）は、ネオデカン酸亜鉛（ $C_{20}H_{38}O_4Zn$ ）、ヘキソエート亜鉛（オクチル酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、 $C_{16}H_{30}O_4Zn$ ）、ステアリン酸亜鉛（ $C_{36}H_{70}O_4Zn$ ）、亜鉛アセチルアセトナート（ $C_{10}H_{14}O_4Zn$ ）、ヘキソエートマンガン（オクチル酸マンガン、2-エチルヘキサン酸マンガン、 $C_{16}H_{30}O_4Mn$ ）が好ましく、ネオデカン酸亜鉛（ $C_{20}H_{38}O_4Zn$ ）、ヘキソエート亜鉛（オクチル酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、 $C_{16}H_{30}O_4Zn$ ）がより好ましい。

[0040] （C）成分以外の反応促進剤として、有機スズ化合物であるジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジアセテートや、第3級アミンである2、4、6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジメチルアニリン、ジメチルパラトルイジン、N、N-ジ（ β -ヒドロキシエチル）-p-トルイジン等を併用してもよい。

ポリオール（A）100質量部に対する、7族及び12族の少なくとも1種の金属の化合物である金属化合物（C）の比率は特に制限されないが、ポリオール（A）100質量部に対して、金属化合物（C）の含有量は金属の質量で換算して0.0001質量部～5質量部が好ましく、0.001質量

部～3質量部がより好ましく、0.01～1.5質量部がより好ましく、0.03～1.5質量部が更に好ましい。0.0001質量部以上であれば、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の接着力が長期間電解液に浸漬後においても十分に高くなり、5質量部以下であれば常態の接着強度が高くなる。なお、7族及び／又は12族の金属化合物（C）は、ポリオール（A）の合成時に添加しても、接着剤の調整時に添加してもよい。

<溶剤（D）>

[0041] 本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤は、溶剤（D）（以下、「（D）成分」又は「（D）」ということがある）を含んでもよい。

溶剤（D）は、ポリオール（A）、ポリイソシアネートの多量体（B）及び7族及び12族の少なくとも1種の金属の化合物である金属化合物（C）を溶解又は分散可能なものであれば特に制限されない。例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式系有機溶剤、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族系有機溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン系有機溶剤などが挙げられる。これらは、単独又は2種以上混合して使用することができる。

これらの中では、特にポリオール（A）の溶解性の見地から、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、トルエン、メチルシクロヘキサン、メチルエチルケトンが好ましく、トルエンがより好ましい。

本実施の形態に係る金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤中における、溶剤（D）の含有量は、30～80質量%が好ましく、40～80質量%であることがより好ましく、50～80質量%であることが更に好ましく、60～80質量%であることが更に好ましい。30質量%以上であれば、本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤の塗布時の操作

性が良好となり、80質量%以下であれば、本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムとのラミネート用接着剤を塗布・硬化して得られる積層体の厚み制御性が良好となる。

[0042] <その他成分>

本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムとのラミネート用接着剤は、必要に応じて、粘着付与剤、可塑剤等の添加剤を含有していてもよい。

[0043] 前記粘着付与剤としては、特に限定されるものではない。例えば、天然系では、ポリテルペン系樹脂、ロジン系樹脂等が挙げられ、石油系では、ナフサの分解油留分より得られる脂肪族(C5)系樹脂、芳香族(C9)系樹脂、共重合(C5/C9)系樹脂、脂環族系樹脂等が挙げられる。また、これら樹脂の二重結合部分を水素化した水添樹脂が挙げられる。この粘着付与剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。前記可塑剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリイソプレン、ポリブテン等の液状ゴム、プロセスオイル等が挙げられる。

[0044] また、本実施の形態の効果を阻害しない範囲であれば、酸変性ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーを含有せしめてもよい。配合できる熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーとしては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合樹脂、SEBS(スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン)、SEPS(スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン)等が挙げられる。

[0045] 本実施の形態に係る金属箔と樹脂フィルムとのラミネート用接着剤中における、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。

[0046] [積層体]

本実施の形態の積層体は、金属箔と樹脂フィルムが本実施の形態の金属箔と樹脂フィルムとのラミネート用接着剤(以下、単に「本実施の形態のラミネート用接着剤」ということがある。)から得られる接着剤層を介して積層さ

れたものである。

また本実施の形態の積層体中に、金属箔と樹脂フィルムを本実施の形態のラミネート用接着剤から得られる接着剤層を介して接合した層が含まれれば、他に金属箔同士及び／又は樹脂フィルム同士が本実施の形態のラミネート用接着剤から得られる接着剤層を介して接合した層を含んでもよい。この接合方法は、ヒートラミネーション方式やドライラミネーション方式等の公知の方法を用いることができる。本実施の形態において、ヒートラミネーション方式とは、溶剤（D）を含まない本実施の形態のラミネート用接着剤を、接着剤層に接する層表面にて加熱溶融、又は接着剤層に接する層と共に加熱押し出しすることにより、積層体の層間に介在させ、接着剤層を形成する方式である。また、本実施の形態において、ドライラミネーション方式とは、溶剤（D）を含む本実施の形態のラミネート用接着剤を接着剤層に接する層表面に塗布、乾燥せしめた後に他方の層と重ね合わせて圧着することにより、積層体の層間に介在させ、接着剤層を形成する方式である。

[0047] 本実施の形態の積層体の用途は特に限定されないが、有用な用途として、包装用途が挙げられる。この積層体に包装される内容物としては、酸、アルカリ、有機溶媒等が含まれている液状物、例えば、パテ（厚づけパテ、薄づけパテ等）、塗料（油性塗料等）、ラッカー（クリアラッカー等）、自動車用コンパウンド等の溶剤系のものなどが挙げられる。また、この積層体は、リチウムイオン電池の電解液を包装するのにも好適であることから、電池外装用包装材として用いることができ、かつ好ましい。電池外装用包装材として用いる場合は、金属箔がアルミニウム箔でありかつ、樹脂フィルムが熱融着性樹脂フィルムを含み、またアルミニウム箔の外側に耐熱性樹脂フィルムからなる外層が設けられることが好ましい。

[0048] [電池外装用包装材]

本実施の形態の電池外装用包装材は、本実施の形態の積層体を用いて得られる。

本実施の形態の電池外装用包装材は、本実施の形態の積層体の、金属箔の

外側に樹脂フィルム特に耐熱性樹脂フィルムからなる外層を設けたものであることが好ましい。また、必要に応じて、機械的強度や耐電解液性などの特性を高めるために、第1中間樹脂層又は／及び第2中間樹脂層等を付加した構成にすることができる。好ましい形態としては、具体的に次のような構成にすることができる。なお、接着剤層は「本実施の形態のラミネート用接着剤から得られる接着剤層」を意味し、金属箔層をアルミニウム箔層として例示している。

- (1) 外層／アルミニウム箔層／接着剤層／樹脂フィルム層
- (2) 外層／第1中間樹脂層／アルミニウム箔層／接着剤層／樹脂フィルム層
- (3) 外層／アルミニウム箔層／第2中間樹脂層／接着剤層／樹脂フィルム層
- (4) 外層／第1中間樹脂層／アルミニウム箔層／第2中間樹脂層／接着剤層／樹脂フィルム層
- (5) コート層／外層／アルミニウム箔層／接着剤層／樹脂フィルム層
- (6) コート層／外層／第1中間樹脂層／アルミニウム箔層／接着剤層／樹脂フィルム層
- (7) コート層／外層／アルミニウム箔層／第2中間樹脂層／接着剤層／樹脂フィルム層
- (8) コート層／外層／第1中間樹脂層／アルミニウム箔層／第2中間樹脂層／接着剤層／樹脂フィルム層

[0049] (第1中間樹脂層、第2中間樹脂層)

上記において、第1中間樹脂層としては、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂又はポリエチレン樹脂等が電池外装用包装材の機械的強度を向上させる目的で使用される。第2中間樹脂層としては、第1中間樹脂層と同様にポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂又はポリエチレン樹脂やポリプロピレン等の熱接着性押出し樹脂が、主として耐電解液性を向上させる目的で使用される。樹脂フィルム層は、単層の樹脂フィルム、複層の樹脂フィルム（2層の共

押し出し又は3層の共押し出し等により製造する)が使用できる。また、第2中間樹脂層も単層の樹脂フィルムや複層の共押し出し樹脂フィルムが使用できる。第1中間樹脂層及び第2中間樹脂層の厚さは、特に限定されないが、これらを設ける場合は、通常0.1～30 μ m程度である。

[0050] (外層)

外層に使用する樹脂フィルムは、耐熱性、成形性、絶縁性等に優れたものであり、ポリアミド(ナイロン)樹脂又はポリエステル樹脂の延伸フィルムが一般的に使用される。この外層フィルムの厚さは、9～50 μ m程度であり、9 μ m未満では包装材の成形を行うときに延伸フィルムの伸びが不足し、アルミニウム箔にネッキングが生じ、成形不良が起こり易い。一方、50 μ mを超える厚さの場合は、特段、成形性の効果が向上する訳でもなく、逆に体積エネルギー密度を低下させるとともにコストアップにつながるだけである。外層フィルムの厚さは10～40 μ m程度であることがより好ましく、20～30 μ mであることがさらに好ましい。

[0051] この外層に使用する樹脂フィルムとしては、延伸フィルムの延伸方向を0°とした場合における、0°、45°、90°の3方向のそれぞれが引張り方向となるようにフィルムを所定の大きさに切り出し、引張り試験を行った時に、その引張り強さが150N/mm²以上、好ましくは200N/mm²以上、さらに好ましくは250N/mm²以上であり、かつ3方向の引張りによる伸びが80%以上、好ましくは100%以上、さらに好ましくは120%以上であるようなものを使用することが、よりシャープな形状を得る点において好ましい。引張り強さが150N/mm²以上、又は引張りによる伸びが80%以上であることで、上記効果が十分に発揮される。なお、引張り強さ及び引張りによる伸びの値は、フィルムの引張り試験(試験片の長さ150mm×幅15mm×厚さ9～50 μ m、引張り速度100mm/min)における破断までの値である。試験片は3方向についてそれぞれ切り出す。

[0052] (金属箔)

金属箔は、水蒸気等に対するバリア性の役割を担うもので、材質としては

純アルミニウム系又はアルミニウム－鉄系合金の〇材（軟質材）が一般的に使用され、かつ好ましい。アルミニウム箔の厚さとしては、加工性の確保及び酸素や水分の包装内への浸入を防止するバリア性確保のために、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。アルミニウム箔の厚さが $10 \mu\text{m}$ 未満の場合は、成形時においてアルミニウム箔の破断が生じたり、ピンホールが発生したりして酸素や水分の浸入のおそれがある。一方、アルミニウム箔の厚さが $100 \mu\text{m}$ を超えた場合は、成形時の破断の改善効果やピンホール発生防止効果が特段向上するわけではなく、単に包装材の総厚さが厚く、質量が増加し、体積エネルギー密度が低下する。アルミニウム箔は、一般的に $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度の厚さのものが使用され、 $40 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さのものを使用することが好ましい。なお、アルミニウム箔には、樹脂フィルムとの接着性向上や耐食性向上のため、シランカップリング剤やチタンカップリング剤等のアンダーコート処理、クロメート処理等の化成処理をしておくことが好ましい。

[0053] （樹脂フィルム）

樹脂フィルムとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、マレイン酸変性ポリプロピレン、エチレン－アクリレート共重合体又はアイオノマー樹脂などの熱融着性樹脂フィルムが好ましい。これらの樹脂は、ヒートシール性を有し、腐食性の強いリチウム二次電池の電解液等に対する耐薬品性を向上させる役割を担うものである。これらのフィルム厚さは、 $9 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $20 \sim 80 \mu\text{m}$ であり、 $40 \sim 80 \mu\text{m}$ であるのが最も好ましい。樹脂フィルムの厚さが $9 \mu\text{m}$ 以上であれば、十分なヒートシール強度が得られ、電解液等に対する耐食性が良好となる。樹脂フィルムの厚さが $100 \mu\text{m}$ 以下であれば、電池外装用包装材の強度が十分でありかつ、成形性が良好となる。

[0054] （コート層）

本実施の形態の電池外装用包装材は、外層の上にコート層を設けてもよい。コート層の形成法としては、ガスバリア性のポリマーをコートする方法、アルミニウム金属や酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の無機酸化物を蒸着し

、金属及び無機物の薄膜をコートする方法などがある。コート層を設けることにより、水蒸気及びその他のガスバリア性がより優れた積層体を得られる。

[0055] [電池ケース]

本実施の形態の電池ケースは、本実施の形態の電池外装用包装材を用いて得られる。例えば、電池外装用包装材を成形することによって得られる。

本実施の形態の電池外装用包装材は、耐電解液性や耐熱性、水蒸気及びその他のガスバリア性に優れており、二次電池、特にリチウムイオン電池用の電池ケースとして好適に用いられる。また、本実施の形態の電池外装用包装材は成形性が非常に良好であるため、公知の方法に従って成形することにより、本実施の形態の電池ケースを簡便に得ることができる。成形の方法は特に限定されないが、深絞り成形又は張り出し成形によって成形すると、複雑な形状や寸法精度が高い電池ケースを作製することができる。

実施例

[0056] 以下、実施例及び比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら制限されるものではない。

[0057] (合成例1)

攪拌機、水分離器付き反応容器中に、水添ダイマージオールとして「S o v e r m o l 9 0 8」(BASF社製)を220.00g、水添ダイマー酸として「EMPOL1008」(BASF社製)を230.00g、触媒のブチルスズジラウレートとして「KS-1260」(堺化学工業株式会社製)を0.10g仕込み、約240℃において、常圧下から始めて縮合水を流出させながら減圧しつつ脱水エステル化反応を行い、ポリエステルポリオール(以下、ポリエステルポリオール(1)と記す。)を得た。

[0058] (合成例2)

攪拌装置、温度計及びコンデンサーを備えた反応容器中に、(a11)成分として「GI-1000」(日本曹達株式会社製、水添ポリブタジエンポリオール)を108.00g、(a2)成分として「TCDアルコールDM

」(オクセア社製、トリシクロデカンジメタノール)を12.00g、酸化防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル(和光純薬工業株式会社製)を0.04g、触媒として「KS-1260」(堺化学工業株式会社製、ジブチルスズジラウレート)を0.03g、(a3)成分として「デスモジュールW」(バイエル社製、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート))を30.00g、及び溶剤(D)としてトルエンを70.00g投入し、攪拌しながら、オイルバスを用いて85~90℃に昇温した。その後、2.5時間攪拌しながら反応を継続した。その後、赤外吸収スペクトルを測定し、イソシアナト基の吸収が消失していることを確認して反応を終了し、さらにトルエンを80.00g投入して攪拌溶解し、ポリウレタンポリオール(以下、ポリウレタンポリオール(1)と記す。)のトルエン溶液(固形分濃度50質量%)を得た。合成例2における配合組成を表1に示す。

[0059] (合成例3~7)

表1に示す配合にしたこと以外は合成例2と同様の方法で合成を行い、ポリウレタンポリオール(2)~(6)のトルエン溶液(固形分濃度50質量%)を得た。なお、表1中のG-1000は日本曹達株式会社製のポリブタジエンポリオール、HS-2B-5500は豊国製油株式会社製のポリエステルポリオール(ヒマシ油)である。

なお、合成例2~7において、(a11)、(a12)及び(a2)成分に含まれる水酸基数をJIS K 1557-1:2007(滴定法)のA法に基づいて測定し、また、ポリイソシアネート(a3)に含まれるイソシアナト基数をJIS K 6806:2003(滴定法)に基づいて測定した。これらの測定値に基づいて、(a11)、(a12)及び(a2)成分に含まれる水酸基数に対する、ポリイソシアネート(a3)に含まれるイソシアナト基数の比率「NCO/OH比」を求めた。その結果を表1に示す。

[0060] (実施例1)

(A)成分として合成例2で得たポリウレタンポリオール(1)のトルエン溶液60.00g(固形分30.00g、トルエン30.00g)を用い

、これに（b1）成分として「デュラネートTKA-100」（旭化成ケミカルズ株式会社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体）を3.20g、（b2）成分として「デスモジュールXP2565」（バイエル社製、イソホロンジイソシアネートのアロファネート化多量体（80質量部）及び酢酸ブチル（20質量部）の混合物）を7.30g、（C）成分として「BiCATZ」（Shepherd Chemical社製、ネオデカン酸亜鉛）を0.06g、溶剤（D）としてトルエンを99.44g加えて、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤1（組成物1）を調製した。

なお、（A）成分であるポリウレタンポリオール（1）に含まれる水酸基数を、JIS K 1557-1:2007（滴定法）のA法に基づいて測定した。また、（b1）成分であるデュラネートTKA-100及び（b2）成分であるデスモジュールXP2565に含まれるイソシアナト基数を、それぞれ、JIS K 6806:2003（滴定法）に基づいて測定した。これらの測定値に基づいて、ポリオール（A）に含まれる水酸基数に対する、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b1）及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b2）に含まれるイソシアナト基数の比率を算出した。その結果を表2に示す。

次いで、このラミネート用接着剤1を用いて、外層／外層用接着剤／アルミニウム箔層／ラミネート用接着剤1／樹脂フィルム、という構造を有する電池外装用包装材を、ドライラミネーション方式で製造した。各層の詳細は、次のとおりである。

[0061] 外層：延伸ポリアミドフィルム（厚さ25 μ m）

外層用接着剤：ウレタン系ドライラミネート用接着剤（AD502／CAT10、東洋モートン株式会社製、塗布量3g/m²（塗布時））

アルミニウム箔層：アルミニウム－鉄系合金のアルミニウム箔（AA規格8079-O材、厚さ40 μ m）

ラミネート用接着剤1：上記のラミネート用接着剤1（塗布量：乾燥後の

厚さが $2\ \mu\text{m}$)

樹脂フィルム：未延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ $40\ \mu\text{m}$ ）

[0062]（実施例 2～14、比較例 1～9）

表 2～表 4 に示す配合としたこと以外は実施例 1 と同様にして、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤 2～23（組成物 2～23）を調製した。

次いで、ラミネート用接着剤 1 に代えてラミネート用接着剤 2～23 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、電池外装用包装材を製造した。

なお、表 2～表 4 中における各成分の詳細は、次のとおりである。

[0063] ・酸変性ポリプロピレン：無水マレイン酸及びアクリル酸オクチルで変性した酸変性ポリプロピレン（酸価 20mg/KOH ）

・デュラネート TKA-100：旭化成ケミカルズ株式会社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体

・ヘキサメチレンジイソシアネート：東京化成工業株式会社製の試薬

・デスモジュール XP 2565：バイエル社製、イソホロンジイソシアネートのアロファネート化多量体（80 質量部）及び酢酸ブチル（20 質量部）の混合物

・デスモジュール Z 4470：バイエル社製、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体（70 質量部）及び酢酸ブチル（30 質量部）の混合物

・イソホロンジイソシアネート：東京化成工業株式会社製の試薬

・BiCAT Z：Shepherd Chemical 社製、ネオデカン酸亜鉛

・ヘキサエート亜鉛：東栄化工株式会社製、2-エチルヘキサン酸亜鉛（65 質量部）及びミネラルスピリット（35 質量部）の混合物

・エフコ・ケム ZNS-P：株式会社 ADEKA 製、ステアリン酸亜鉛

・亜鉛アセチルアセトナート：東京化成工業株式会社製の試薬

・ヘキサエートマンガン：東栄化工株式会社製、オクチル酸マンガン（4

2 質量部) 及びミネラルスピリット (5 8 質量部) の混合物

・ K S - 1 2 6 0 : 堺化学工業株式会社製、ジブチルスズジラウレート

・ チタニウムアセチルアセトナート : 東京化成工業株式会社製の試薬

・ B i C A T 8 2 1 0 : S h e p h e r d C h e m i c a l 社製、トリス
(2-エチルヘキサン酸) ビスマス (ビスマストリス (2-エチルヘキサノ
エート)) (8 9 質量部) 及び2-エチルヘキサン酸 (1 1 質量部) の混合
物

[0064] <剥離強度>

得られた電池外装用包装材から長さ150mm×幅15mmに切り出したものを試験片として用い、電解液溶媒浸漬後のT字剥離強度、長期電解液溶媒浸漬後のT字剥離強度及び85℃雰囲気下でのT字剥離強度を測定した。測定の条件、方法は下記の(1)～(3)のとおりである。各試験は、n=2で行い(2個の試験片について測定を行い)、その平均値をとった。また、結果を表2～表4に示す(単位は全てN/15mm)。

[0065] (1) 電解液溶媒浸漬後のT字剥離強度

長さ150mm×幅15mmの試験片を、85℃の電解液溶媒(エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート、質量比50/50)に1日浸漬した後、取り出した。次いで当該試験片について、オートグラフAG-X(島津製作所製)を用いて、23℃×50%RH雰囲気下、剥離速度100mm/minの条件で、アルミニウム箔層と未延伸ポリプロピレンフィルム層(樹脂フィルム)との間の180°剥離強度を測定した。その結果を表2～表4に示す。

[0066] (2) 長期電解液溶媒浸漬後のT字剥離強度

85℃の電解液溶媒に浸漬する期間を1日から4週間に変更する以外は(1)と同じ方法で、アルミニウム箔層と未延伸ポリプロピレンフィルム層との間の180°剥離強度を測定した。その結果を表2～表4に示す。

[0067] (3) 85℃雰囲気下でのT字剥離強度

長さ150mm×幅15mmの試験片及びオートグラフAG-X(株式会

社島津製作所製)を用いて、85℃雰囲気下に放置し、試験片の温度が85℃になった後に剥離速度100mm/minで剥離させ、アルミニウム箔層と未延伸ポリプロピレンフィルム層との間の180°剥離強度を測定した。その結果を表2～表4に示す。

[0068] [表1]

組成(単位: g)		合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7
		ポリ ウレタン ポリ オール (1)	ポリ ウレタン ポリ オール (2)	ポリ ウレタン ポリ オール (3)	ポリ ウレタン ポリ オール (4)	ポリ ウレタン ポリ オール (5)	ポリ ウレタン ポリ オール (6)
(a1)成分 鎖状ポリ オレフィン ポリオール	GI-1000 (水添ポリ ブタジエン ポリオール)	108.00	120.00				
	G-1000 (ポリブタジエン ポリオール)			108.00			
(a12)成分 ポリ エステル ポリオール	ポリエステル ポリオール(1)				108.00	120.00	
	HS 2B-5500 (ヒマシ油)						108.00
(a2)成分 脂環式 ポリオール	TCD アルコールDM (トリシクロ デカンジメタノール)	12.00		12.00	12.00		12.00
(a3)成分 ポリイソ シアネート	デスモジュールW (メチレンビス (4-シクロヘキシル イソシアネート))	30.00	17.40	30.00	27.90	15.00	55.00
触媒	KS-1260 (ジブチルスズ ジラウレート)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
酸化 防止剤	ヒドロキノンモノ メチルエーテル	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
溶剤	トルエン	150.00	137.40	150.00	147.90	135.00	175.00
NCO/OH 比		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

[0069]

[表2]

表2		1	2	3	4	5	6
組成 (単位:g) * 2	実施例 組成物	1	2	3	4	5	6
(A)成分 ポリウレタン ポリオール	(1)	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
	(2)						
	(3)						
	(4)						
	(5)						
	(6)						
変性ポリオレフィン	酸変性ポリプロピレン						
(b1) 成分	デュラネート TKA-100 (ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアネート体)	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20
飽和脂肪族 ジイソシアネート	ヘキサメチレン ジイソシアネート						
(b2)成分	デスモジュール XP 2565 (イソホロンジイソシアネートの アロファネート化多量体)	7.30		7.30	7.30	7.30	7.30
	デスモジュール Z 4470 (イソホロンジイソシアネートの イソシアネート体)		8.50				
飽和脂環式 ジイソシアネート	イソホロン ジイソシアネート						
(C)成分	BiCAT Z (ネオデカン酸亜鉛)	0.06	0.06				
	ヘキソエート亜鉛			0.10			
	エフコ・ケムZNS-P (ステアリン酸亜鉛)				0.15		
	亜鉛アセチルアセトナート					0.09	
	ヘキソエートマンガン						0.25
金属触媒	KS-1260 (ジブチルスズジウレート)						
	チタニウム アセチルアセトナート						
	BiCAT8210 (トリス(2-エチルヘキサン酸)セスキスズ)						
(D)成分 溶剤	トルエン	99.44	98.72	99.57	99.74	99.54	99.42
NCO/OH比 * 1		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
(b1)/[(b1)+(b2)] (質量比)		0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
(A)成分100質量部に対する (C)成分量 (金属換算) (質量部)		0.032	0.032	0.040	0.052	0.074	0.056
(D)/[A+B+C+D] (質量%)		76.8	76.7	76.8	76.8	76.8	76.8
電解液溶媒浸漬後の T字剥離強度 (N/15mm)		12.4	11.8	11.5	11.5	10.8	10.5
長期電解液溶媒浸漬後の T字剥離強度 (N/15mm)		11.0	10.8	9.6	9.5	8.2	8.0
85°C雰囲気下での T字剥離強度 (N/15mm)		6.5	6.5	5.8	5.1	5.3	6.3

* 1: ポリオール(A)に含まれる水酸基数に対する、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体(b1)及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体(b2)に含まれるイソシアナト基数の比率。

* 2: 数値は有姿である。

[表3]

表3									
組成 (単位:g) * 2	実施例	7	8	9	10	11	12	13	14
	組成物	7	8	9	10	11	12	13	14
(A)成分 ポリウレタン ポリオール	(1)						60.00	60.00	60.00
	(2)	60.00							
	(3)		60.00						
	(4)			60.00					
	(5)				60.00				
	(6)					60.00			
変性ポリオレフィン	変性ポリプロピレン								
(b1) 成分	デュラネート TKA-100 (ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアネート体)	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20
飽和脂肪族 ジイソシアネート	ヘキサメチレン ジイソシアネート								
(b2)成分	デスモジュール XP 2565 (イソホロンジイソシアネートの アロファネート化多量体)	7.30	7.30				7.30	7.30	7.30
	デスモジュール Z 4470 (イソホロンジイソシアネートの イソシアネート体)			8.50	8.50	8.50			
飽和脂環式 ジイソシアネート	イソホロン ジイソシアネート								
(C)成分	BiCAT Z (ネオペンタン酸亜鉛)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	1.50	4.86	7.26
	ヘキソエート亜鉛								
	エポ・ケムZNS-P (ステアリン酸亜鉛)								
	亜鉛アセチルアセトナート								
	ヘキソエートマンガン								
金属触媒	KS-1260 (ジブチルスズテトラウレート)								
	チタニウムアセチルアセトナート								
	BiCAT8210 (ビス(2-エチルヘキサン酸)ジスズ)								
(D)成分 溶剤	トルエン	99.44	99.44	98.72	98.72	98.72	104.26	115.51	123.54
NCO/OH比 * 1		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
(b1)/(b1)+(b2) (質量比)		0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
(A)成分100質量部に対する (C)成分量 (金属換算) (質量部)		0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.801	2.597	3.879
(D)/(A+B+C+D) (質量%)		76.8	76.8	76.7	76.7	76.7	76.8	76.8	76.8
電解液溶液浸漬後の T字剥離強度 (N/15mm)		9.5	10.0	11.5	9.0	9.8	13.5	13.4	12.0
長期電解液溶液浸漬後の T字剥離強度 (N/15mm)		7.8	9.0	8.4	7.5	8.0	12.2	12.2	10.5
85°C露湿気下での T字剥離強度 (N/15mm)		4.5	6.0	7.1	6.6	6.2	8.0	8.1	6.8

* 1: ポリオール(A)に含まれる水酸基数に対する、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体(b1)及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体(b2)に含まれるイソシアナト基数の比率。

* 2: 数値は有効である。

[0071]

[表4]

表4		1	2	3	4	5	6	7	8	9
組成 (単位: g) * 2	比較例	15	16	17	18	19	20	21	22	23
	組成物	15	16	17	18	19	20	21	22	23
(A)成分 ポリウレタン ポリオール	(1)	60.00		60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	
	(2)									
	(3)									
	(4)		60.00							
	(5)									
	(6)									
変性ポリウレタン	変性ポリウレタン									30.00
(b1) 成分	デュラネート TKA-100 (ヘキサメチレンジイソシアネートの イソシアレート体)	3.20	3.20	3.20			3.20	3.20	3.20	6.00
飽和脂肪族 ジイソシアネート	ヘキサメチレン ジイソシアネート					1.40				
(b2)成分	デスモジュール XP 2585 (イソホロンジイソシアネートの アロファネート化多量体)	7.30	7.30		7.30		7.30	7.30	7.30	
	デスモジュール Z 4470 (イソホロンジイソシアネートの イソシアレート体)									
飽和脂環式 ジイソシアネート	イソホロン ジイソシアネート					1.87				
(C)成分	BICAT Z (2オクチル酸亜鉛)			0.06	0.06	0.06				
	ヘキサエーテル亜鉛									
	エポキシZNS-P (ステアリン酸亜鉛)									
	亜鉛アセチルアセナート									
	ヘキサエーテルアンガシ									
金属触媒	KS-1280 (ジブチルスズテトラウレート)						0.12			
	チタニウム アセチルアセナート							0.14		
	BICAT8210 (トリ(2-エチルヘキサン酸)ビスマス)								0.11	
	トルエン	99.24	99.24	81.35	88.73	81.58	99.64	99.71	99.61	240.00
NCO/OH比 * 1		6.0	6.0	3.0	3.0	6.0	6.0	6.0	6.0	—
(b1)/(b1)+(b2) (質量比)		0.35	0.35	1.00	0.00	—	0.35	0.35	0.35	1.00
(A)成分100質量部に対する (C)成分量(金属換算) (質量部)		0.000	0.000	0.032	0.032	0.032	0.000	0.000	0.000	0.000
(D)/(A+B+C+D) (質量%)		76.8	76.8	77.0	76.8	77.0	76.9	76.9	76.9	88.2
電解液溶媒浸漬後の T字剥離強度(N/15mm)		12.0	11.6	8.2	5.1	5.0	11.1	11.6	11.7	12.0
長期電解液溶媒浸漬後の T字剥離強度(N/15mm)		6.0	5.4	5.0	2.5	1.8	5.9	5.5	5.3	9.0
85℃雰囲気下での T字剥離強度(N/15mm)		4.4	5.6	4.8	2.5	2.6	4.5	4.6	4.6	1.9

* 1: ポリオール(A)に含まれる水酸基数に対する、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体(b1)及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体(b2)に含まれるイソシアネート基数の比率。

* 2: 数値は有義である。

[0072] (考察)

表2及び表3の結果から、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤(実施例1～14)は、電解液溶媒浸漬後のT字剥離強度、長期電解液溶媒浸漬後のT字剥離強度及び85℃雰囲気下でのT字剥離強度のいずれにおいてもバランスよく優れていることがわかる。

[0073] これに対して、表4に示すとおり、(C)成分を含まない金属箔と樹脂フ

ィルムのラミネート用接着剤を用いる場合（比較例 1、2）は、長期電解液溶媒浸漬後の T 字剥離強度が不十分であり、（b 1）及び／又は（b 2）を含まない金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤を用いる場合（比較例 3～5）は、電解液溶媒浸漬後の T 字剥離強度及び長期電解液溶媒浸漬後の T 字剥離強度が不十分であり、（C）成分を 7 族及び／又は 12 族以外の金属化合物に変更した場合（比較例 6～8）は、長期電解液溶媒浸漬後の T 字剥離強度が不十分であり、変性ポリオレフィンを主剤とした金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤を用いる場合（比較例 9）は、85℃雰囲気下での T 字剥離強度が不十分であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明の金属箔と樹脂フィルムラミネート用金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤は、長期電解液浸漬後や高温下においても優れた接着力を有し、特にアルミニウム箔と熱融着性樹脂フィルムとの接合用に好適である。また、本発明の積層体は、耐熱性、耐電解液性に優れることからリチウムイオン電池などの二次電池の作製に用いられる電池外装用包装材に好適に用いられ、この積層体を成形することによって、耐熱性、耐電解液性に優れた電池ケースを製造することができる。そして、その電池ケースを使用することにより、寿命の長い安全な二次電池の製造が可能になる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリオール（A）、ポリイソシアネートの多量体（B）、並びに7族及び12族の少なくとも1種の金属の化合物である金属化合物（C）を有する、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤であって、
前記ポリイソシアネートの多量体（B）が、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b1）及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b2）を含む、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。
- [請求項2] 前記ポリオール（A）が、鎖状ポリオレフィンポリオール（a11）及びポリエステルポリオール（a12）の少なくとも1種、飽和の環式炭化水素構造と2つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有環式炭化水素化合物（a2）、並びにポリイソシアネート（a3）を含有する成分を重付加して得られる、ポリウレタンポリオールを含む、請求項1に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。
- [請求項3] 前記ポリエステルポリオール（a12）が、水添ダイマー酸由来の構成単位と水添ダイマージオール由来の構成単位とを有するポリエステルポリオールを含む、請求項2に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。
- [請求項4] 前記飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b1）が、飽和脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート体を含む、請求項1～3のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。
- [請求項5] 前記飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b2）が、イソホロンジイソシアネートの多量体を含む、請求項1～4のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。
- [請求項6] 前記ポリオール（A）に含まれる水酸基数に対する、飽和脂肪族ポリイソシアネートの多量体（b1）及び飽和脂環式ポリイソシアネートの多量体（b2）に含まれるイソシアナト基数の比率が、1～15である、請求項1～5のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

- [請求項7] 前記金属化合物（C）が、7族及び12族の少なくとも一種の金属のカルボン酸塩を少なくとも1種以上含む、請求項1～6のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。
- [請求項8] 前記金属化合物（C）が亜鉛又はマンガンのカルボン酸塩を含む、請求項1～7のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。
- [請求項9] 溶剤（D）をさらに含む、請求項1～8のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。
- [請求項10] 金属箔と樹脂フィルムが、請求項1～9のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層を介して積層された、積層体。
- [請求項11] 前記金属箔がアルミニウム箔であり、前記樹脂フィルムが熱融着性樹脂フィルムを含有する、請求項10に記載の積層体。
- [請求項12] 前記金属箔の厚さが10～100 μm であり、前記樹脂フィルムの厚さが9～100 μm である、請求項10又は請求項11に記載の積層体。
- [請求項13] 請求項10～12のいずれかに記載の積層体を用いて得られる、電池外装用包装材。
- [請求項14] 請求項13に記載の電池外装用包装材を用いて得られる、電池ケース。
- [請求項15] 請求項13に記載の電池外装用包装材を深絞り成形又は張り出し成形する、電池ケースの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J175/04(2006.01)i, B32B7/12(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/095(2006.01)i, C08G18/72(2006.01)i, C08G18/79(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10, B32B7/12, B32B15/08, B32B15/095, C08G18/00-18/87, H01M2/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2004-115681 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 15 April 2004 (15.04.2004), claims; paragraphs [0024], [0031], [0033] to [0034], [0042] to [0043], [0053], [0063], [0085] to [0091]; table 1 (paragraph [0095]) & CN 1453323 A	1, 4-12 2-3, 13-15
Y A	JP 2006-057089 A (Toyo-Morton, Ltd.), 02 March 2006 (02.03.2006), claims; paragraphs [0034], [0037], [0050]; example 6; table 1 (paragraph [0067]) (Family: none)	1, 4-8, 10-12 2-3, 9, 13-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 August 2016 (12.08.16)

Date of mailing of the international search report
23 August 2016 (23.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064655

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-016232 A (Tosoh Corp.), 27 January 2011 (27.01.2011), claims; paragraphs [0011] to [0012]; examples 1 to 6 (paragraphs [0057] to [0067]) (Family: none)	1, 4-12
Y	JP 2010-100793 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims; paragraphs [0045], [0068] to [0071], [0078], [0086]; table 2 (paragraph [0087]) (Family: none)	1, 4-12
A	WO 2012/114776 A1 (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), claims; table 1A (paragraph [0145]); paragraph [0148] (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J175/04(2006.01)i, B32B7/12(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, B32B15/095(2006.01)i, C08G18/72(2006.01)i, C08G18/79(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J1/00-201/10, B32B7/12, B32B15/08, B32B15/095, C08G18/00-18/87, H01M2/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-115681 A (東洋インキ製造株式会社)	1, 4-12
A	2004.04.15, 特許請求の範囲、【0024】【0031】【0033】-【0034】【0042】 -【0043】【0053】【0063】【0085】-【0091】、表1 (【0095】) & CN 1453323 A	2-3, 13-15
Y	JP 2006-057089 A (東洋モートン株式会社)	1, 4-8, 10-12
A	2006.03.02, 特許請求の範囲、【0034】【0037】【0050】、実施例6、表 1 (【0067】) (ファミリーなし)	2-3, 9, 13-15

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

12.08.2016

国際調査報告の発送日

23.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

9158

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-016232 A (東ソー株式会社) 2011.01.27, 特許請求の範囲、【0011】-【0012】、実施例 1-6 (【0057】 - 【0067】) (ファミリーなし)	1, 4-12
Y	JP 2010-100793 A (日立化成工業株式会社) 2010.05.06, 特許請求の範囲、【0045】【0068】-【0071】【0078】【0086】、 表 2 (【0087】) (ファミリーなし)	1, 4-12
A	WO 2012/114776 A1 (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2012.08.30, 請求の範囲、表 1A ([0145])、[0148] (ファミリーなし)	1-15