

(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
2022年9月1日(01.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/181534 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 123/26 (2006.01) H01M 50/105 (2021.01)
B32B 15/085 (2006.01) H01M 50/121 (2021.01)
C09J 11/06 (2006.01) H01M 50/129 (2021.01)
C09J 151/06 (2006.01) H01M 50/131 (2021.01)

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/006917

(22) 国際出願日: 2022年2月21日(21.02.2022)

(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 2021-027208 2021年2月24日(24.02.2021) JP

(71) 出願人: 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).

(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))

(72) 発明者: 平岡 秀樹 (HIRAOKA Hideki); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 北晋次 (KITA Shinji); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 宮村 健太郎 (MIYAMURA Kentaro); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 接着剤組成物

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an adhesive composition having durability against a low-polarity solvent. An adhesive composition according to the present invention contains an acid-modified polyolefin that is acid-modified with an unsaturated carboxylic acid anhydride, and a crosslinking agent. The adhesive composition is characterized in that, when a cured product of the adhesive composition is immersed in a solvent having a solubility parameter of 7-10 (cal/cm³)^{1/2} at 80 °C for 5 hours, the amount of eluate eluted from the cured product into the solvent is equal to or less than 10 weight% of the cured product.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、低極性溶剤に対する耐久性を有する接着剤組成物を提供することにある。本発明の接着剤組成物は、不飽和カルボン酸無水物で酸変性した酸変性ポリオレフィンと、架橋剤と、を含有する接着剤組成物であって、前記接着剤組成物の硬化物を、溶解度パラメータが7~10 (cal/cm³)^{1/2}の溶剤に80℃で5時間浸漬させたとき、前記硬化物から前記溶剤に溶出する溶出物の量が前記硬化物の10重量%以下であることを特徴とする。

WO 2022/181534 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物及びそれを用いた熱融着性部材並びに蓄電デバイス用包装材料に関し、電気分野、自動車分野及び産業分野等の様々な工業用製品分野において使用することができ、これら技術分野に属する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池等の蓄電デバイスでは、電解液にエチレンカーボネートを使用するが、エチレンカーボネートは融点が34～37℃であり常温では固体であるため、通常は単独で使用されることはなく、使用環境下における電解液の凍結を防止し、広い温度範囲で安定した動作を実現する目的で、種々の有機溶剤を配合して融点を下げている。近年、自動車用電池等において、より広い環境温度に適応するため有機溶剤の検討が行われている。このように、種々の有機溶剤が検討される中で、電解液用有機溶剤としてポリオレフィンに近い溶解度パラメータを有する有機溶剤の配合も行われるようになってきている。

[0003] ラミネート型やパウチ型と呼ばれるタイプの蓄電デバイスに使用される一般的な包装材料は、アルミニウム箔を中心にした3層構造であり、各層間に接着剤が使用される。このうち、電解液と接する最内層はポリプロピレンフィルム等のポリオレフィンフィルムが用いられ、アルミニウム箔との接着には必要に応じて架橋剤を配合した酸変性ポリオレフィンが用いられる。

[0004] エチレンカーボネートのように極性が高い溶剤は、極性が低い最内層のポリオレフィンフィルムに浸透しにくく、問題となることはなかったが、電解液に配合する有機溶剤の種類によっては、最内層のポリオレフィンフィルムを透過し、酸変性ポリオレフィンを用いた接着剤の強度を低下させるため、蓄電デバイスの寿命低下や、事故につながる恐れがあった。

[0005] これに対し、特許文献1においては、ポットライフが長く、耐電解液性が

良い接着剤組成物を得る手段として、主剤に用いる酸変性ポリオレフィンに含まれるアセトン抽出物の含有量を0.01～2質量%、酸価を2～50 mg KOH/gとすることを提案している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開2018/221037号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らが検討した結果では、前記のポリオレフィンフィルムに近い溶解度パラメータを有する比較的極性が低い有機溶剤に溶解可能な物質が溶出することが、これらの有機溶剤に対する耐久性低下の原因の一つであって、アセトン抽出物の含有量を少なくしても、これらの低極性溶剤に対する耐久性を向上できないことが判った。特許文献1で提案された接着剤組成物は、極性の高い電解液には有効であるが、近年電解液への利用が進められている低極性溶剤には効果がないのである。

[0008] これらの酸変性ポリオレフィンを用いた接着剤は、難接着材料とされるポリプロピレン等のポリオレフィンに対しても、金属に対しても良好な接着性を有するため、蓄電デバイス用包装材料以外においても非常に有用である。また、電解液で用いられる溶剤でなくても、トルエンやキシレン、あるいはガソリン等ポリオレフィンに近い溶解度パラメータを有する汎用溶剤に対する耐久性が求められる場合もある。

[0009] 酸変性ポリオレフィンと架橋剤を主成分とする接着剤組成物において、金属箔とポリオレフィンフィルムを接着させたラミネートフィルムを、低極性でありポリオレフィンに親和性が高く、溶解度パラメータで言えば7～10 (cal/cm³)^{1/2}程度の溶剤に浸漬すると、金属箔とポリオレフィンフィルムの剥離強度が大幅に低下し、そのような低極性溶剤を含む電解液を用いた蓄電デバイスにおいて信頼性を低下させる原因になっていた。前出の特

許文献1に記載されているようにアセトン抽出物が少ない酸変性ポリオレフィンを使用すると、これらの低極性溶剤を含む電解液に対しても耐電解液性はわずかに向上するが、実用的には不十分であった。本発明者らが検討した結果、これらのアセトン抽出物は数個の酸無水物と酸変性時に使用する過酸化物等のラジカル開始剤の断片が結合した低分子量化合物であって、極性が高いため、エチレンカーボネート等の極性が高い溶剤には溶解しやすいが、低極性溶剤には溶解しにくいことが判った。これらの低分子量化合物を再沈殿法によって除去した酸変性ポリオレフィンを用いた接着剤組成物の硬化物を溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤に浸漬すると、これらの低極性溶剤に対する耐久性向上効果は不十分であることが多く、アセトン抽出物を除去することは、必ずしも低極性溶剤に対する耐久性を向上させる手段として有効であるとは言えなかった。

[0010] 本発明が解決しようとする課題は、低極性溶剤に対する耐久性を有する接着剤組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは前記課題を解決するため鋭意検討した結果、以下の発明を完成するに至った。本明細書は、これらの知見に基づき以下の手段を提供する。

[0012] [1]

不飽和カルボン酸無水物で酸変性した酸変性ポリオレフィンと、架橋剤と、を含有する接着剤組成物であって、前記接着剤組成物の硬化物を、溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤に 80°C で5時間浸漬させたとき、前記硬化物から前記溶剤に溶出する溶出物の量が前記硬化物の10重量%以下である、接着剤組成物。

[2]

前記硬化物を、前記溶剤に 80°C で5時間浸漬させたとき、下式1及び2で計算される膨潤率1及び膨潤率2から下式3で計算される膨潤率差Dが40%以下である、[1]に記載の接着剤組成物。

式 1 : 膨潤率 1 (%) = 膨潤後の硬化物の重量 / 膨潤前の硬化物の重量 × 100

式 2 : 膨潤率 2 (%) = 膨潤後の硬化物の重量 / 膨潤後の硬化物の乾燥重量 × 100

式 3 : 膨潤率差 D (%) = 膨潤率 2 - 膨潤率 1

(「膨潤前の硬化物の重量」は前記硬化物の重量であり、「膨潤後の硬化物の重量」は、前記硬化物を溶解度パラメータが 7~10 (cal/cm³)^{1/2} の溶剤に 80℃で 5 時間浸漬させて得られる膨潤した硬化物の重量であり、「膨潤後の硬化物の乾燥重量」は、膨潤した前記硬化物を乾燥させて得られる硬化物の重量である。)

[3]

前記硬化物を、前記溶剤に 80℃で 5 時間浸漬させたとき、下式で計算される膨潤率 1 の値が 500%以下である、[1] または [2] に記載の接着剤組成物。

膨潤率 1 (%) = 膨潤後の硬化物の重量 / 膨潤前の硬化物の重量 × 100

(「膨潤前の硬化物の重量」は前記硬化物の重量であり、「膨潤後の硬化物の重量」は、前記硬化物を溶解度パラメータが 7~10 (cal/cm³)^{1/2} の溶剤に 80℃で 5 時間浸漬させて得られる膨潤した硬化物の重量である。)

[4]

前記酸変性ポリオレフィンの融点が酸変性前のポリオレフィンの融点に対して 4.5~15℃低いことを特徴とする、[1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

[5]

前記酸変性ポリオレフィンの酸価が5～50 mg KOH/gである、[1]～[4]のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[6]

前記架橋剤が多官能イソシアネート化合物であり、

前記多官能イソシアネート化合物中のイソシアネート基のモル数と前記酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数の比率が0.3～1.5であり（但し、酸無水物構造（-CO-O-CO-）は1モル当たり2モルのカルボキシ基として、カルボキシ基に含まれる）、

前記酸変性ポリオレフィンと前記多官能イソシアネート化合物の総重量における前記多官能イソシアネート化合物の重量比率が5～60重量%である、[1]～[5]のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[7]

前記酸変性ポリオレフィンにおけるアセトンに抽出可能な成分の量が2重量%超である、[1]～[6]のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[8]

[1]～[7]のいずれか1項に記載の接着剤組成物が硬化してなる接着剤層と、当該接着剤層の一面側に接合された金属層と、当該接着剤層の他面側に接合された熱融着性樹脂層とを備えることを特徴とする、熱融着性部材。

[9]

[8]に記載の熱融着性部材を含む蓄電デバイス用包装材料。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、低極性溶剤に対する耐久性を有する接着剤組成物が得られる。本発明の接着剤組成物は蓄電デバイス用包装材料に特に好適である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の熱融着性部材の一例を示す概略斜視図である。

[図2]本発明の熱融着性部材の他の例を示す概略斜視図である。

[図3]合成例1で原料として使用したポリオレフィン（タフマーXM7090

) の IR スペクトルである。

[図4]合成例 1 の酸変性ポリオレフィンの IR スペクトルである。

[図5]精製例 1 の酸変性ポリオレフィンの IR スペクトルである。

[図6]合成例 5 で原料として使用したポリオレフィン (タフマー XM7070) の IR スペクトルである。

[図7]合成例 5 の酸変性ポリオレフィンの IR スペクトルである。

[図8]比較合成例 2 で原料として使用したポリオレフィン (タフマー XM7080) の IR スペクトルである。

[図9]比較合成例 2 の酸変性ポリオレフィンの IR スペクトルである。

[図10]実施例 1 の接着剤組成物の硬化物及び硬化物から溶剤に溶出した溶出物の IR スペクトルである。

[図11]実施例 2 の接着剤組成物の硬化物及び硬化物から溶剤に溶出した溶出物の IR スペクトルである。

[図12]実施例 1 2 の接着剤組成物の硬化物及び硬化物から溶剤に溶出した溶出物の IR スペクトルである。

[図13]比較例 3 の接着剤組成物の硬化物及び硬化物から溶剤に溶出した溶出物の IR スペクトルである。

[図14]比較例 5 の接着剤組成物の硬化物及び硬化物から溶剤に溶出した溶出物の IR スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の接着剤組成物を構成成分ごとに説明する。

1. 酸変性ポリオレフィン

酸変性ポリオレフィンはラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンを不飽和カルボン酸無水物で酸変性することで製造される。ラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンとは、ラジカルにより引き抜かれる水素を有する単量体単位を含むポリオレフィンである。通常はラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンは、酸変性されていないポリオレフィン (即ち、カルボキシ基や酸無水物構造を含まないポリオレフィン) であるが、場合により末端部

分等一部において酸変性されていてもよい。本明細書ではこのラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンに「酸変性前のポリオレフィン」と記載する場合もある。

- [0016] ラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンの具体例としては、オレフィン（好ましくは炭素数2～6、より好ましくは炭素数2～4）、スチレン、シクロオレフィン（好ましくは炭素数3～10、より好ましくは炭素数5～8）、及びこれらの組み合わせから成る群より選択される重合性モノマーを単独重合又は共重合したものが挙げられる。特に、比較的安定な3級炭素ラジカルを生成する重合性モノマーから得られるポリオレフィンが好ましく、その中でもプロピレンと1-ブテンの共重合体はトルエンやシクロヘキサン等の溶剤への溶解性が良好であり、かつ接着性能も高いため、溶液タイプの接着剤として使用する場合において好適である。
- [0017] プロピレンと1-ブテンとの共重合体において、1-ブテンの共重合比率 $[\text{1-ブテン} / (\text{プロピレン} + \text{1-ブテン})]$ は好ましくは5～40モル%であり、より好ましくは10～30モル%である。1-ブテンの共重合比率が5モル%未満の場合には溶剤への溶解性が十分でなく、溶剤に加熱溶解しても短時間でポリオレフィン溶液の流動性が失われ、接着剤が塗工できなくなり得る。1-ブテンの共重合比率が40モル%を超えると、熱間接着特性が低下する。
- [0018] ラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンの融点は、好ましくは44℃以上、より好ましくは54℃以上、特に好ましくは64℃以上であり、74℃以上であってもよい。このような範囲で十分な剥離強度を得ることができる。ラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンの融点は、好ましくは125℃以下、より好ましくは120℃以下、特に好ましくは105℃以下であり、95℃以下であってもよい。このような範囲で低温での十分な保存安定性を得ることができる。
- [0019] 不飽和カルボン酸無水物は少なくとも1つの炭素炭素二重結合を有するカルボン酸無水物である。不飽和カルボン酸無水物の炭素数は、通常は4以上

であり、例えば5以上や6以上であってよい。不飽和カルボン酸無水物の炭素数の上限は特に限定されないが、不飽和カルボン酸無水物の炭素数は、例えば10以下や8以下であってよい。

[0020] 不飽和カルボン酸無水物は、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物及びエンディック酸無水物等の不飽和ジカルボン酸化合物の酸無水物；及びアコニット酸無水物等の不飽和トリカルボン酸化合物の酸無水物等が挙げられる。

[0021] 不飽和カルボン酸無水物としては、変性が容易であり接着性に優れる点で、不飽和ジカルボン酸無水物が好ましく、具体的にはマレイン酸無水物及びイタコン酸無水物が好ましい。

[0022] これらの不飽和カルボン酸無水物は、1種のみを使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0023] 酸変性ポリオレフィンにおいて一部（例えば、0モル%超～30モル%や5モル%～20モル%）の不飽和カルボン酸無水物に由来する酸無水物構造は加水分解されてカルボン酸となってもよい。また、ラジカルグラフト反応に使用する一部（例えば、0モル%超～30モル%や5モル%～20モル%）の不飽和カルボン酸無水物は不飽和カルボン酸であってもよい。不飽和カルボン酸は、上記の不飽和ジカルボン酸無水物が加水分解して形成される不飽和ジカルボン酸であってもよいが、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸も好ましく使用できる。

[0024] 酸変性ポリオレフィンにおける不飽和カルボン酸無水物のグラフト量は、酸変性ポリオレフィン中に存在する酸無水物構造（ $-CO-O-CO-$ ）の量で確認できる。酸無水物構造の量は酸価で評価される。酸変性ポリオレフィンの酸価は、好ましくは5 mg KOH/g 以上であり、より好ましくは10 mg KOH/g 以上であり、さらに好ましくは15 mg KOH/g 以上である。酸変性ポリオレフィンの酸価が、5 mg KOH/g 以上において高い接着強度が得られる。酸変性ポリオレフィンの酸価は、好ましくは60 mg KOH/g 以下であり、より好ましくは50 mg KOH/g 以下であり、さ

らに好ましくは40 mg KOH/g以下である。酸変性ポリオレフィンの酸価が、50 mg KOH/g以下において接着剤溶液の安定性が改善される。酸変性ポリオレフィンの酸価は、本明細書の実施例において示されるように標準サンプルの赤外吸収スペクトルから作成した検量線を使用することで確認できる。

[0025] なお、酸変性ポリオレフィンにグラフトされた不飽和カルボン酸無水物の酸無水物構造は、全てが加水分解されてカルボン酸あるいはカルボン酸誘導体となってもよい。

[0026] 酸変性ポリオレフィンには、さらに、(メタ)アクリル酸アルキルエステルでグラフト変性されていてもよく、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、炭素数8~18のアルキルアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物(以下、「(メタ)アクリル酸長鎖アルキルエステル」という。)が好ましい。不飽和カルボン酸無水物と(メタ)アクリル酸アルキルエステルを酸変性前のポリオレフィンにグラフトする順序は特に限定されず、同時にグラフト変性しても、別々にグラフト変性してもよい。

[0027] 酸変性ポリオレフィンの融点は、好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上、特に好ましくは60℃以上であり、70℃以上であってもよい。このような範囲で十分な剥離強度を得ることができる。酸変性ポリオレフィンの融点は、好ましくは110℃以下、より好ましくは100℃以下、特に好ましくは93℃以下であり、80℃以下であってもよい。このような範囲で低温での十分な保存安定性を得ることができる。

[0028] 結晶性を有するラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンが酸変性されると、ポリオレフィンの融点が酸変性前と比べて低下する。その理由は、酸変性部位周辺の結晶性が阻害されるためと考えられる。本発明者らが検討した結果、同じラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンを原料に用いて、異なる条件で酸変性をして得られた酸変性ポリオレフィンを分析すると、同程度の酸価を有する酸変性ポリオレフィンでも融点が異なる場合があることが分かった。これらに、それぞれ同量の架橋剤を配合した接着剤組成物の接

着特性を評価したところ、酸変性による融点降下幅が大きいものほど、熱間剥離強度が高く、耐電解液性にも優れることが判明した。さらに、これらの接着剤組成物の硬化物の動的粘弾性を測定し、ガラス転移温度以上のゴム状平坦部の貯蔵弾性率を比較すると、使用する酸変性ポリオレフィンの酸変性による融点降下幅が大きいほど、貯蔵弾性率が高い、即ち、架橋密度が高いことが分かった。架橋密度が高ければ、電解液に対する膨潤性も抑制されるため、その結果、耐電解液性が優れるものと考えられる。このような効果が得られる理由は定かではないが、酸価が同じであれば、融点降下幅が大きいほど、ポリオレフィンの結晶化が阻害されることを示しているから、融点降下幅が大きい場合には酸変性部位が比較的均一に分布していると考えられる。逆に融点降下幅が小さい場合は、酸変性部位が偏っていると考えられる。酸変性部位が偏ったものは架橋剤で架橋した場合の架橋点の分布も偏りができ、架橋密度の向上にあまり寄与しないと考えられる。従って、同じ酸価の酸変性ポリオレフィンに対し、同量の架橋剤を用いた場合には、酸変性部位がより均一であるほど、熱間剥離強度や耐電解液性が向上すると考えられる。酸変性部位を均一にして融点降下幅を大きくするには酸変性のためのラジカルグラフト反応系内を均一にすることが好ましい。ラジカルグラフト反応系内を均一にすることで、酸変性部位が均一に分布することとなる。この結果、酸変性後の融点降下幅が大きくなる。

[0029] 本実施形態において、酸変性による融点降下幅は好ましくは4.5℃以上であり、より好ましくは5℃以上、特に好ましくは6℃以上である。融点降下幅が4.5℃以上であることにより、熱間剥離強度や耐電解液性を向上させることができる。一方、融点降下幅は通常15℃以下であり、例えば10℃以下や9℃以下であってよい。融点降下幅が15℃より大きくなることはあまりないが、そのような場合はグラフト変性に伴う分子量低下が大きすぎるので、硬化後の接着剤組成物の凝集力が低下しやすい。なお、融点降下幅は酸変性前のポリオレフィンの融点と酸変性ポリオレフィンの融点の差を表す。融点は、JIS K7121に準拠して、示差走査熱量計(DSC)を

用いて、昇温速度10℃/分で測定できる。

[0030] 酸変性ポリオレフィンのメルトフローレートは、好ましくは50g/10min以上、より好ましくは100g/10min以上である。酸変性ポリオレフィンのメルトフローレートは、好ましくは1000g/10min以下、より好ましくは800g/10min以下である。メルトフローレートを50g/10min以上とすることで、接着剤に配合した時の溶液粘度が低減され、塗工速度を向上できる。一方で、メルトフローレートを1000g/10min以下とすることで、熱間剥離強度をさらに改善できる。メルトフローレートは、JIS K7210に準拠して、試験温度190℃、試験荷重2.17kgで測定できる。

[0031] 酸変性ポリオレフィンの重量平均分子量は、例えば15,000~200,000の範囲内であってよい。剥離強度及び耐電解液性を向上できる点で、酸変性ポリオレフィンの重量平均分子量は15,000以上が好ましく、30,000以上がより好ましい。また、有機溶剤への溶解性を向上できる点で、酸変性ポリオレフィンの重量平均分子量は200,000以下が好ましく、150,000以下がより好ましい。重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量をポリスチレン換算した値である。

[0032] 接着剤組成物における酸変性ポリオレフィンの含有量は、熱間剥離強度及び耐電解液性に優れる点で、接着剤組成物の固形分の100重量%に対して、50~95重量%であることが好ましく、より好ましくは60~90重量%である。

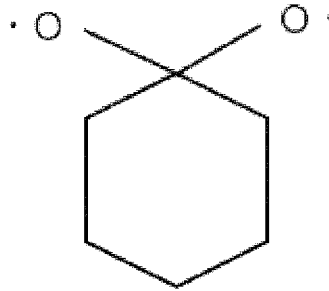
[0033] 酸変性ポリオレフィンとは、ラジカルグラフト反応可能なポリオレフィン及び不飽和カルボン酸無水物をラジカル開始剤、特には有機過酸化物、とともに混合し、加熱することで製造できる。より詳細には、酸変性ポリオレフィンの製造方法は、2種の方法に分類される。1つは、熱溶解したラジカルグラフト反応可能なポリオレフィン中にその他の反応成分を混合し、反応させる方法（熱溶解法）である。他方は、溶剤を使用して、溶剤中にラジカル

ラフト反応可能なポリオレフィンを含む反応成分を混合、溶解し、反応させる方法（溶液法）である。熱溶融法では、連続的に生産しやすく製造コストを抑制できる。溶液法では、ポリオレフィンをより均一に酸変性できる。本実施形態では、熱溶融法、溶液法の何れの製法で製造された酸変性ポリオレフィンであっても使用できるが、それらの中でも酸価及び酸変性部の分散性をより向上可能な方法が好ましい。このような酸変性部の分散性が高い酸変性ポリオレフィンは上で説明したように低極性溶剤に対する耐久性が向上する。

[0034] 有機過酸化物は、熱溶融法では溶融したラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンとの相溶性が高いものが好ましい。このような有機過酸化物を用いることで、熱溶融法においてもラジカルグラフト反応系内を均一に近づけることができ、酸変性後の融点降下幅を大きくできる。熱溶融したラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンへの溶解性を高めるために、有機過酸化物から生成するラジカル分子のラジカル1個当たりの最大炭素数が大きいことが好ましい。ここで、「有機過酸化物から生成するラジカル分子のラジカル1個当たりの最大炭素数」とは、有機過酸化物が分解して生成するラジカル分子に含まれる炭素と水素から成る炭素鎖の炭素数を、そのラジカル分子が有するラジカル数で割った値の中で最大となる値である（以降では、これを単に「最大炭素数」と略す場合もある）。例えば、下図のシクロヘキサン環を含むラジカル分子が生成する場合、炭素鎖の炭素数は6であり、ラジカル分子中のラジカル数は2であり、このラジカル分子のラジカル1個当たりの最大炭素数は3と計算される。

[0035]

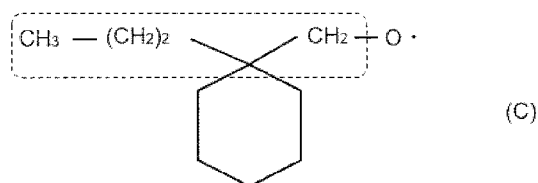
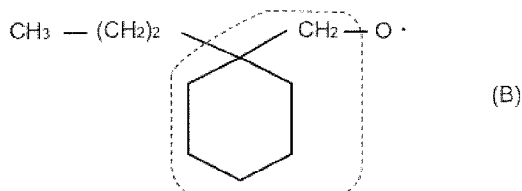
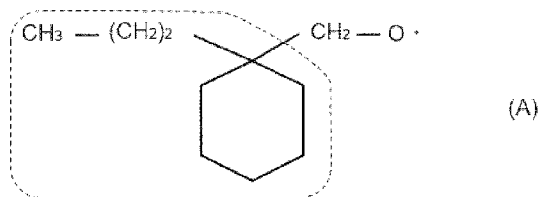
[化1]



[0036] 有機過酸化物から生成するラジカル分子のラジカル1個当たりの最大炭素数の計算に用いられる炭素鎖は、ラジカル分子中のどの部分を用いてもよいが、同一の炭素を2回以上経由して形成される炭素鎖であってはならない。例えば、下図の環式基を含むラジカル分子の場合、このような炭素鎖として、以下に示される3種の炭素鎖(A)～(C)（それぞれ点線で囲まれる部分）を計算に使用できる。炭素鎖(A)の炭素数は9、炭素鎖(B)の炭素数は7、炭素鎖(C)の炭素数は5であり、炭素鎖(A)が最も大きな炭素数を有する。このラジカル分子のラジカル数は1であるから、このラジカル分子のラジカル1個当たりの最大炭素数は9と計算される。

[0037]

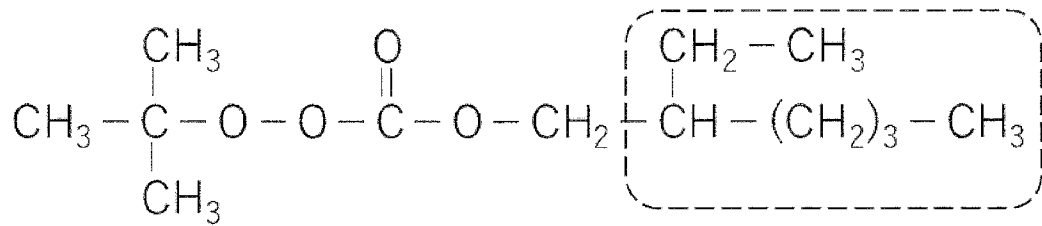
[化2]



[0038] 有機過酸化物からは炭素鎖を有するラジカル分子は複数生成し得る。炭素鎖を有するラジカル分子が複数生成する場合、ラジカル1個当たりの最大炭素数が最も大きいラジカル分子の最大炭素数を採用する。例えば下図のt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネートからは2つのラジカル分子が生成するが、一方のラジカル分子は点線で囲まれる炭素鎖を有し、最大炭素数は7である。他方のラジカル分子が有するt-ブチル基の最大炭素数は3である。それぞれのラジカル分子のラジカル数は1である。従って、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネートから生成するラジカル分子のラジカル1個当たりの最大炭素数は7となる。

[0039]

[化3]



[0040] 有機過酸化物から生成するラジカル分子のラジカル1個当たりの最大炭素数は、一般的には3以上、好ましくは5以上であり、例えば6以上や7以上であってよい。有機過酸化物から生成するラジカル分子のラジカル1個当たりの最大炭素数の上限は特に限定されないが、最大炭素数は例えば30以下や20以下であってよい。

[0041] 有機過酸化物の炭素鎖はベンゼン環やシクロヘキサン環等の環式基を含んでもよいが、好ましくは直鎖または分岐鎖のアルキル基である。有機過酸化物から生成するラジカル分子に含まれる炭素の総数は、一般的には3以上、好ましくは5以上であり、例えば6以上や7以上であってよい。アルキル基の炭素数の上限は特に限定されないが、アルキル基の炭素数は例えば30以下や20以下であってよい。

[0042] 有機過酸化物は、溶液法では溶剤中に均一に溶解可能なものが好ましい。

[0043] 熱熔融法、溶液法の何れの製法においても、有機過酸化物の1時間半減期温度は、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上である。このような範囲の1時間半減期温度の有機過酸化物を使用することで、ポリオレフィンの酸変性度が均一となる。加えて、酸変性ポリオレフィンの酸価を高めることができる。有機過酸化物の1時間半減期温度は、特に限定されないが、例えば300℃以下や200℃以下であってよい。

[0044] 有機過酸化物の具体例としては、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエステル等が挙げられる。

[0045] パーオキシケタールの具体例としては、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2

ービス（４，４－ジ（*t*－ブチルパーオキシ）シクロヘキシル）プロパン、１，１－ジ（*t*－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、及び*n*－ブチル－４，４－ジ（*t*－ブチルパーオキシ）バレレート、１，１－ジ（*t*－ヘキシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

[0046] ジアルキルパーオキシドの具体例としては、*t*－ブチルクミルパーオキシド、ジ－*t*－ブチルパーオキシド、及びジ－*t*－ヘキシルパーオキシド等が挙げられる。

[0047] パーオキシエステルの具体例としては、例えば、*t*－ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*－ブチルパーオキシラウレート、*t*－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、*t*－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキシルモノカーボネート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t*－ブチルパーオキシアセテート、*t*－ヘキシルパーオキシベンゾエート、*t*－ブチルパーオキシ－３－メチルベンゾエート、及び*t*－ブチル－パーオキシベンゾエート等が挙げられる。

[0048] 有機過酸化物は、通常ラジカルグラフト反応後には分解するが、有機過酸化物から生じる一部のラジカル分子は分解せずに、酸変性ポリオレフィンの主鎖や不飽和カルボン酸無水物より形成されるグラフト部に付加する場合がある。このため、酸変性ポリオレフィンには、有機過酸化物に由来する炭化水素部分を含んでいてもよい。有機過酸化物に由来する炭化水素部分は、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯＯ－等の連結基を介して酸変性ポリオレフィンに結合してもよい。

[0049] 酸変性に用いた不飽和カルボン酸無水物の一部が未反応である場合は、必要に応じて、加熱留去及び再沈殿精製等の公知の方法により除去してもよい。

[0050] 酸変性ポリオレフィンはアセトンに抽出可能な成分（以降、「アセトン可

溶部」と記載する)を含有してもよい。本発明の一実施形態においては、酸変性ポリオレフィンがアセトン可溶部を2重量%超含有してよく、本発明の他の実施形態においては、アセトン可溶部を3重量%含有してもよい。

[0051] 2. 架橋剤

架橋剤は酸変性ポリオレフィンにグラフトされた酸無水物構造と結合可能な官能基を2個以上有する。具体的な架橋剤としては多官能イソシアネート化合物が挙げられる。また、酸変性ポリオレフィン中の酸無水物基と反応して架橋を形成できる、多官能エポキシ化合物、多官能カルボジイミド化合物、多官能オキサゾリン化合物、多官能アジリジン化合物等も使用できる。なお、溶液の粘度調整、硬化物の弾性率や伸びを調整する等の目的で、これらの単官能化合物を併用することもできる。

[0052] 多官能イソシアネート化合物は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものであれば、特に限定されず、芳香族系、脂肪族系、脂環族系の各種イソシアネート化合物、さらには、これらのイソシアネート化合物の変性物を用いることができる。多官能イソシアネート化合物としては、例えば、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタン水素添加物のジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、キシリレン水素添加物のジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、及びこれらのビウレット体、イソシアヌレート体、アダクト体、アロファネート体等が挙げられる。ビウレット体、イソシアヌレート体、アダクト体等は分子量が大きくなるため、接着剤組成物を薄くコーティングしてから乾燥炉で乾燥する場合等において、架橋剤が揮散しにくく好ましい。これらの多官能イソシアネート化合物は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0053] 接着剤組成物中の架橋剤の配合量は、架橋剤中の官能基のモル数と酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数の比率(架橋剤中の官能基モル数/酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基モル数)より決定できる。架橋剤

中の官能基は、酸変性ポリオレフィンと結合形成可能な官能基である。酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数は、酸変性ポリオレフィン中に存在する酸無水物構造（ $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ ）をそれぞれ2つのカルボキシ基とみなした場合のカルボキシ基のモル数である。接着剤組成物の熱間剥離強度を改善するために、架橋剤中の官能基のモル数と酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数の比率は、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上である。アルミニウム等金属との接着強度、特に熱間剥離強度の改善のために、架橋剤中の官能基のモル数と酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数の比率は、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.0以下である。架橋剤が多官能イソシアネート化合物である場合、架橋剤中の官能基はイソシアネート基（ $-\text{NCO}$ ）である。接着剤組成物中においてイソシアネート基のモル数とカルボキシ基のモル数の比率は、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上である。接着剤組成物中においてイソシアネート基のモル数とカルボキシ基のモル数の比率は、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.0以下である。なお、カルボキシ基のモル数は酸価から求めることができ、本明細書の実施例において示されるように標準サンプルの赤外吸収スペクトルから作成した検量線を使用することで確認できる。

[0054] 接着剤組成物中の架橋剤の配合量は、酸変性ポリオレフィンと架橋剤の総重量における架橋剤の重量比率（以後、架橋剤含有率とも言う）によっても決定できる。ここで、架橋剤含有率は、 $\text{架橋剤含有率（重量\%）} = \text{架橋剤} / (\text{酸変性ポリオレフィン} + \text{架橋剤}) \times 100$ で計算される。架橋剤含有率は、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上、特に好ましくは20重量%以上である。架橋剤含有率は、好ましくは60重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。

[0055] 3. 溶剤

接着剤組成物は酸変性ポリオレフィンを溶解する溶剤を含有してもよい。溶剤の具体例としてはトルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤、*n*-ヘキサン等の脂肪族系有機溶剤、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族系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系有機溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤、及びプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコール-*t*-ブチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル系有機溶剤等が挙げられる。

[0056] 溶剤としては、接着剤組成物の加熱等により揮発させ、除去することが容易な有機溶剤が好ましく、特に脂環族系有機溶剤と、エステル系又はケトン系有機溶剤との混合溶剤を用いることが好ましい。

[0057] 溶剤は、1種のみを使用しても、2種以上を併用しても良い。

[0058] 接着剤組成物における溶剤の量は特に限定されず、酸変性ポリオレフィンの種類に応じて適宜決定してよい。酸変性ポリオレフィンと溶剤の合計を100重量%とした場合、酸変性ポリオレフィンの量は、好ましくは5～25重量%、より好ましくは10～20重量%である。溶剤がこのような含有量で接着剤組成物中に存在すれば、接着剤組成物を被着体に塗布し易く、作業性に優れる。

[0059] 4. 追加の成分

接着剤組成物は、目的に応じてさらに追加の成分を含んでもよい。追加の成分としては、具体的には、硬化触媒、スチレン系熱可塑性エラストマー、粘着付与剤、酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤、分散剤、密着性付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、滑剤、結晶核剤及び充填剤等が挙げられる。

[0060] 以下、これらの成分について説明する。なお、追加の成分は、任意の成分であり、使用しなくてもよく、1種のみを使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0061] 硬化触媒は、酸変性ポリオレフィンと架橋剤との架橋反応を促進し、優れた接着性能を得る目的で配合することができる。硬化触媒としては、第3級アミン、並びに金属のカルボン酸塩、錯塩及び有機金属等が好ましい。

- [0062] 第3級アミンの具体例としては、テトラメチルエチレンジアミン等のテトラアルキルエチレンジアミン；ジメチルベンジルアミン等のN，N′-ジアアルキルベンジルアミン；トリエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N-エチルモルフィリン、N-メチルモルフィリン、1-メチル-4-ジメチルアミンエチルピペラジン及び1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7等が挙げられる。
- [0063] 金属のカルボン酸塩、錯塩及びとしては、金属酢酸塩、金属ヘキサン酸塩、金属2-エチルヘキサン酸塩等の金属オクタン酸塩、金属ネオデカン酸塩、金属ラウリン酸塩、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の金属錯塩が挙げられる。有機金属としては、炭素と結合を有する金属化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば有機金属酸化物が挙げられる。前記金属としては、周期表の第7族、第12族、及び、第14族の金属よりなる群から選ばれる1種以上の金属であることが好ましい。これらは1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらのうち、本発明の接着剤組成物により形成される接着剤層が電解液に接した場合の接着性の観点から、スズ、亜鉛及びマンガンのうちのいずれかのカルボン酸塩、アセチルアセトナート及び有機金属がより好ましい。具体的には、ネオデカン酸亜鉛、ジラウリン酸ジブチルスズ、ジラウリン酸ジオクチルスズ、二酢酸ジオクチルスズ、マレイン酸ジブチルスズ、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ビス(ネオデカン酸)亜鉛、ビス(2-エチルヘキサン酸)亜鉛、ジステアリン酸亜鉛、亜鉛(I)アセチルアセトナート、ビス(2-エチルヘキサン酸)マンガン等が挙げられる。これらのうち、前記接着剤層の接着性、耐電解液性及び耐熱性のバランスの観点から、ジラウリン酸ジブチルスズ、ジラウリン酸ジオクチルスズ、ジオクチルスズオキシドがより好ましい。
- [0064] 硬化触媒として、有機スズ化合物と第3級アミンとを併用することもできる。
- [0065] 硬化触媒の含有割合は、酸変性ポリオレフィンと架橋剤の合計量100重

量部に対して0.001～5重量部が好ましい。硬化触媒の割合を0.001重量部以上にすることで触媒効果が十分に得られやすく、硬化触媒の割合を5重量部以下とすることで接着剤組成物の保存安定性を確保できる。

[0066] スチレン系熱可塑性エラストマーは、接着力を向上する目的で配合することができる。

[0067] スチレン系熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレンーブタジエン共重合体、エポキシ変性スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレンーエチレン／プロピレンースチレンブロック共重合体（以下、「SEPS」という）、スチレンーエチレン／ブチレンースチレンブロック共重合体（以下、「SEBS」という）、スチレンーイソプレン／ブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体等のスチレン系樹脂等が挙げられ、酸性基及び酸無水物基を有しないものであっても酸性基及び／又は酸無水物基を有するものであっても良く、アミノ基を有するものであってもよい。

[0068] 粘着付与剤としては、公知のものを使用することができ、ポリテルペン系樹脂、ロジン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂及び水添石油樹脂等が挙げられる。

[0069] 粘着付与剤の含有量としては、耐温水性に優れるという点で、接着剤組成物の100重量%に対して、1～20重量%であることが好ましく、1～10重量%であることがより好ましい。

[0070] 5. 接着剤組成物

本発明の接着剤組成物は、硬化反応させて得られる硬化物を溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤に80℃で5時間浸漬したときに、硬化物から溶出する溶出物の量、硬化物の膨潤率等が以下に記載する範囲内となり得る。ポリオレフィンに親和性の高い溶剤（特には電解液溶剤）に対する耐久性が低くなる要因は、酸変性度が低く、硬化物に化学結合によって結合できなかったポリオレフィンが溶出することと、これらの溶剤によって硬化物が著しく膨潤することにある。溶出物の量を低減させること又は

膨潤率を低減させることによって、ポリオレフィンに親和性の高い溶剤（特に電解液溶剤）に対する耐久性を大きく向上させることができる。なお、溶出物の量や硬化物の膨潤率は後述する実施例に記載の手順で確認される。ここで、硬化物には溶媒等の低沸点成分を乾燥除去したものをを用いる。

[0071] 溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルカーボネート（9.9）、ジエチルカーボネート（8.8）、プロピオン酸エチル（8.4）、プロピオン酸プロピル（8.5）等のリチウムイオン二次電池の電解液に使用される溶剤、及びトルエン（8.9）、シクロヘキサン（8.2）、メチルシクロヘキサン（7.8）、キシレン（8.8）、ガソリン（7.0）、*n*-ヘキサン（7.3）等のその他の溶剤等が挙げられる。ここで、括弧内の数値は溶剤の溶解度パラメータであり、単位は $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ である。

[0072] 溶解度パラメータ（ δ ）は、次式によって計算される。

$$\text{溶解度パラメータ } \delta = \{ (\Delta H - RT) / V \}^{1/2}$$

δ : 溶解度パラメータ $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$

ΔH : モル蒸発熱 (cal/mol)

R : 気体定数 $(1.9871 \text{ cal/mol} \cdot \text{K})$

T : 絶対温度 (K)

V : モル体積 (ml/mol)

[0073] また、分子を構成する原子団から溶解度パラメータを計算する方法も提案されており、Fedors法またはHildebrand法を用いて算出したものを用いてもよい。

[0074] 以降において、記載「溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤」を用いて本発明を特定するが、記載「溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤」は、上で具体的に列記した溶剤のような、同様の範囲内の溶解度パラメータを有する特定の溶剤に置き換えてもよい。

[0075] 以降において、記載「本発明の接着剤組成物を硬化反応させて得られる硬化物を溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤に 80°C で

5時間浸漬させたとき、硬化物から溶剤に溶出する溶出物」を単に「溶出物」と略して記載する場合がある。この場合においても溶剤は同様の範囲内の溶解度パラメータを有する特定の溶剤に置き換えてもよい。

[0076] 本発明の接着剤組成物を硬化反応させて得られる硬化物を溶解度パラメータが $7 \sim 10$ (cal/cm^3)^{1/2}の溶剤に 80°C で5時間浸漬させたとき、硬化物から溶剤に溶出する溶出物の量は硬化物の10重量%以下であり、好ましくは9重量%以下、より好ましくは8重量%以下、特に好ましくは7重量%以下である。溶出物の量の下限は特に限定されないが、溶出物の量は例えば1重量%以上であってよい。硬化物から溶剤に溶出する溶出物の量(重量%)は「溶出率」とも記載され、後述する実施例に記載の方法に従って決定される。

[0077] 溶出物の主な成分はポリオレフィンであり、多くの場合には溶出物の70重量%以上を占め、90重量%以上となることもある。溶出物に含まれるポリオレフィン通常には酸変性度が低く、架橋剤で硬化物中に固定されていないために溶出しやすい。本発明の接着剤組成物の場合においても、溶出物に含まれる酸変性ポリオレフィン酸変性度が低くなることが多いが、他の接着剤組成物のものと比較すると酸変性度が高い。このような溶出物に含まれる酸変性度が低いポリオレフィンアセトンには溶解せず、特許文献1に記載のアセトン抽出成分とは異なるものである。

[0078] 酸変性ポリオレフィンのATR法によるIRスペクトルを測定すると、酸無水物環に由来する 1720cm^{-1} 付近($1710 \sim 1730\text{cm}^{-1}$)に存在する吸収ピーク(ピーク1)並びに 1780cm^{-1} 付近($1770 \sim 1790\text{cm}^{-1}$)に存在する吸収ピーク(ピーク2)、酸無水物環が開環して生成するカルボキシ基に由来する 1860cm^{-1} 付近($1850 \sim 1870\text{cm}^{-1}$)に存在する吸収ピーク(ピーク3)を確認でき、架橋剤に多官能イソシアネート化合物を使用する場合には、イソシアヌル環に由来する 1690cm^{-1} 付近($1680 \sim 1700\text{cm}^{-1}$)に存在する吸収ピーク(ピーク4)、及びイソシアネートから生成するウレア結合やアミド結合に由来する1

550 cm⁻¹付近 (1500~1600 cm⁻¹) に存在するブロードの吸収ピーク (ピーク5) を確認できる。また、ポリオレフィンがプロピレン単位などメチル基を含む構造単位を有する場合には、メチル基に由来する1377 cm⁻¹付近 (1367~1378 cm⁻¹) に存在する吸収ピーク (ピーク6) も確認できる。溶出物のATR法によるIRスペクトルでは、ピーク1~5がピーク6に対して小さくなり、確認されない場合もあるが、本発明の接着剤組成物ではピーク1~5が比較的大きくなり得る。以下ではそれぞれのピークの吸光度について記載するが、上に記載の範囲内で最大となる吸光度をそのピークの吸光度とする。

[0079] 溶出物のATR法によるIRスペクトルにおいて、ピーク1とピーク6の吸光度比は、好ましくは0.1以上であり、より好ましくは0.2以上であり、さらに好ましくは0.3以上である。ピーク1とピーク6の吸光度比の上限は特に限定されないが、ピーク1とピーク6の吸光度比は通常1以下である。

[0080] 溶出物のATR法によるIRスペクトルにおいて、ピーク2とピーク6の吸光度比は、好ましくは0.1以上であり、より好ましくは0.15以上であり、さらに好ましくは0.2以上である。ピーク2とピーク6の吸光度比の上限は特に限定されないが、ピーク1とピーク6の吸光度比は通常1以下である。

[0081] 溶出物のATR法によるIRスペクトルにおいて、ピーク4とピーク6の吸光度比は、好ましくは0.1以上であり、より好ましくは0.2以上であり、さらに好ましくは0.3以上である。ピーク4とピーク6の吸光度比の上限は特に限定されないが、ピーク1とピーク6の吸光度比は通常1以下である。

[0082] 溶出物のATR法によるIRスペクトルにおいて、ピーク5とピーク6の吸光度比は、好ましくは0.05以上であり、より好ましくは0.1以上であり、さらに好ましくは0.2以上である。ピーク5とピーク6の吸光度比の上限は特に限定されないが、ピーク1とピーク6の吸光度比は通常1以下

である。

[0083] 本発明の接着剤組成物の膨潤率は以下に記載される式1により計算される「膨潤率1」で評価される。また、式3の通り計算される膨潤率差Dが所定の範囲内にあることも、本発明の接着剤組成物の耐電解液性を向上させるためには有用となり得る。

$$\text{式1：膨潤率1（\%）} = \frac{\text{膨潤後の硬化物の重量}}{\text{膨潤前の硬化物の重量}} \times 100$$

$$\text{式2：膨潤率2（\%）} = \frac{\text{膨潤後の硬化物の重量}}{\text{膨潤後の硬化物の乾燥重量}} \times 100$$

$$\text{式3：膨潤率差D（\%）} = \text{膨潤率2} - \text{膨潤率1}$$

ここで、「膨潤前の硬化物の重量」は硬化物の重量であり、「膨潤後の硬化物の重量」は、硬化物を溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤に 80°C で5時間浸漬させて得られる膨潤した硬化物の重量であり、「膨潤後の硬化物の乾燥重量」は、膨潤した硬化物を乾燥させて得られる硬化物の重量である。膨潤した硬化物はゲルとなっている。これらは、詳細には下に示す実施例に記載の膨潤性の評価方法により確認される。

[0084] 本発明の接着剤組成物を硬化反応させて得られる硬化物を溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤に 80°C で5時間浸漬させたとき、硬化物の膨潤率1は好ましくは300%以下、より好ましくは250%以下、特に好ましくは150%以下である。

[0085] 本発明の接着剤組成物を硬化反応させて得られる硬化物を溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤に 80°C で5時間浸漬させたとき、硬化物の膨潤率差Dは、好ましくは40%以下、より好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下である。

[0086] 本発明の接着剤組成物を硬化反応させて得られる硬化物を溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤に 80°C で5時間浸漬させたとき、膨潤率差Dの下限は特に限定されないが、硬化物の膨潤率差Dは例えば5%以上であってよい。

[0087] 接着剤組成物の25℃における粘度としては、10～5,000 mPa・sが好ましい。塗工性に優れる点で、10 mPa・s以上が好ましい。また、レベリング性に優れる点で、5,000 mPa・s以下が好ましく、1,000 mPa・s以下がより好ましい。

[0088] 接着剤組成物は、ポリオレフィン樹脂成形体と他の部材（金属製部材及び樹脂製部材等）との接着に好適であり、ポリオレフィン樹脂フィルム等のポリオレフィン樹脂成形体同士だけでなく、ポリオレフィン樹脂フィルムと、アルミニウム等からなる金属箔との接着、ポリオレフィン樹脂フィルムと、樹脂層及び金属層を備える複合フィルムにおける金属層との接着等に用いることもできる。接着剤組成物から得られる接着剤層は、常温剥離強度及び熱間剥離強度が高く接着性に優れる上、高い耐電解液性を有するため、リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイス用包装材料として好ましく用いることができる。

[0089] 接着剤組成物の硬化物は、酸変性ポリオレフィンと架橋剤が反応して架橋を形成している状態にあるものである。一部の架橋剤が架橋を形成していれば硬化物であり、硬化物の硬化度は特に限定されない。動的粘弾性測定においてゴム状平坦部を確認することでも硬化を確認できる。

酸変性ポリオレフィン、架橋剤及び必要に応じて硬化触媒を含む接着剤組成物は、架橋剤の種類等に応じて硬化温度を適宜決定してよい。架橋剤が多官能イソシアネート化合物である場合には室温であっても架橋を形成できる。なお、上に記載の通り接着剤組成物は溶剤を含んでもよいが、特に記載がない限り硬化物は溶剤を乾燥除去したものである。

[0090] 6. 接着剤組成物の製造方法

接着剤組成物は、公知の方法で製造できる。

[0091] 具体的には、酸変性ポリオレフィンを溶剤に溶解させてなる溶液と、架橋剤を除く他の成分とを混合した後、得られた混合物と、架橋剤とを混合する方法である。混合時の温度は、通常、40℃以下、好ましくは10℃～30℃である。

[0092] 7. 熱融着性部材

接着剤組成物を使用して熱融着性部材を製造できる。熱融着性部材は、本発明の接着剤組成物が硬化してなる接着剤層と、接着剤層の一面側に接合された金属層と、接着剤層の他面側に接合された熱融着性樹脂層とを備える。

[0093] 熱融着性部材の概略図は、図1及び図2に示される。即ち、図1の熱融着性部材1は、熱融着性樹脂層11と、接着剤層12と、金属層13とを、順次備える。また、図2の熱融着性部材1は、熱融着性樹脂層11と、接着剤層12と、金属層13と、他の層14とを、順次備える。

[0094] 熱融着性部材の形状は、用途等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、フィルム状、シート状、及び板状等が挙げられる。

[0095] 上記の熱融着性樹脂層は、熱によって溶融し、一面側の層を構成する材料と、他面側の層を構成する材料とを融着し得る樹脂を含む層である。そして、この熱融着性樹脂層は、好ましくは50℃～200℃の温度で溶融する樹脂を含む層である。このような性質を有する樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂等が挙げられる。これらの中では、十分な強度で熱融着させることができることから、ポリオレフィン樹脂が好ましい。更に、ポリオレフィン樹脂としては、ポリプロピレンが好ましい。特に、熱融着性部材を用いて、他の部材と一体化させる場合に、寸法変化（収縮）が少ないことから、無延伸ポリプロピレンがより好ましい。

[0096] 上記の熱融着性樹脂層は、必要に応じて、滑剤、充填剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤、分散剤及び密着性付与剤等の添加剤を含む層であってもよい。

[0097] 上記の熱融着性樹脂層の厚さは、樹脂の材質等にもより、特に限定されないが、例えば、無延伸ポリプロピレンを含む層である場合、好ましくは10～200μm、より好ましくは20～100μmである。無延伸ポリプロピレンを含む層の厚さが10～200μmであれば、容易に破損することがなく、耐久性の高い密封容器等の熱融着複合製品を得ることができる。

[0098] 上記の接着剤層は、接着剤組成物が硬化して形成された層である。接着剤

層の厚さは、特に限定されないが、好ましくは $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $2\sim 10\ \mu\text{m}$ である。接着剤層の厚さが $1\sim 20\ \mu\text{m}$ であれば、熱融着性部材が、例えば、シート状である場合の折り曲げ等の加工が容易である。

[0099] 上記の金属層は、金属又は合金を含む層である。金属又は合金は、アルミニウム、鉄、チタン、マグネシウム、銅、ニッケル、クロム及びその他金属等、並びにそれらの合金等が挙げられる。これらの中でも、加工性に優れるため、アルミニウムが好ましい。金属層の厚さは、その材質等にもより、特に限定されない。金属層が、例えば、アルミニウムからなる場合、好ましくは $20\sim 100\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20\sim 80\ \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $30\sim 60\ \mu\text{m}$ である。

[0100] 熱融着性部材が、金属層を備える場合には、図2に示すように、金属層13の表面に、他の層14を備えることができる。他の層を構成する材料は、金属層を保護するという観点から、樹脂を含むことが好ましい。即ち、他の層は、樹脂層であることが好ましい。この樹脂は、特に限定されず、ポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂等とすることができる。樹脂層の透明性は、特に限定されないが、この樹脂層が透明又は半透明であるとき、熱融着複合製品として密封容器等とした場合に、優れた外観を得ることができる。他の層は多層構造であってもよく、例えば、樹脂層と金属層を接着するための接着剤層を含んでもよい。他の層における接着剤層は、熱融着性樹脂層と金属層の間に設けられる接着剤層と同一であっても異なってもよい。他の層の厚さは、特に限定されず、好ましくは $30\sim 60\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $30\sim 50\ \mu\text{m}$ である。

[0101] 本発明の接着剤組成物を用いた熱融着性部材は、熱間剥離強度が高く接着性に優れる上、電解液等の溶剤に対する耐性にも優れるため、その構造を維持しつつ、内容物の変質を防止することができる。

[0102] リチウムイオン電池包装材料に用いた場合には、電池保管若しくは使用環境における温度変化があっても接着性能を維持でき、特に、充電若しくは放電に伴う電池構成材料の化学的な温度上昇、夏期又は自動車内等の常温より

高い温度範囲、及び寒冷地の外気温よりも低い温度範囲において接着性能を保つことができる。

[0103] 8. 熱融着性部材の製造方法

図1に示される熱融着性部材の製造方法は、以下の通りである。

(1) 接着剤組成物を、金属層13形成用の金属箔等の表面に塗布し、その後、組成物中の有機溶剤を除去して接着剤層12を形成し、次いで、接着剤層12が形成された面に、熱融着性樹脂層11形成用樹脂フィルム（以下、「熱融着性樹脂フィルム」という。）を接触させて、加熱しながら、圧着する方法。

(2) 接着剤組成物を、熱融着性樹脂フィルムの表面に塗布し、その後、組成物中の有機溶剤を除去して接着剤層12を形成し、次いで、接着剤層12が形成された面に、金属層13形成用の金属箔等を接触させて、加熱しながら圧着する方法。

[0104] また、図2に示される熱融着性部材の製造方法は、以下の通りである。

(3) 接着剤組成物を、他の層14を構成する樹脂層と、この樹脂層の一面側に貼り合わせや蒸着等により形成された金属層13とを有する複合フィルムにおける金属層13の表面に塗布し、その後、組成物中の有機溶剤を除去して接着剤層12を形成し、次いで、接着剤層12が形成された面と、熱融着性樹脂フィルムを接触させて、加熱しながら圧着する方法。

(4) 接着剤組成物を、熱融着性樹脂フィルムの表面に塗布し、その後、組成物中の有機溶剤を除去して接着剤層12を形成し、次いで、接着剤層12が形成された面に、他の層14を構成する樹脂層と、この樹脂層の一面側に貼り合わせや蒸着等により形成された金属層13とを有する複合フィルムにおける金属層13が形成された面を接触させて、加熱しながら圧着する方法。

(5) 上記(1)又は(2)の方法により得られた積層体における金属層13の表面に、他の層14形成用フィルムを押し出成形する方法。

[0105] 接着剤組成物は、金属箔等の金属層形成用材料、又は、金属層及び他の層

(樹脂層)を備える複合フィルムにおける金属層の表面に塗布されることが多いが、特に限定されない。金属箔を用いる場合には、厚さが20~100 μm であるアルミニウム箔を用いることが好ましい。これにより、破損が抑制された熱融着性部材を容易に形成することができる。また、複合フィルムを用いる場合には、金属層がアルミニウムを含み、他の層(樹脂層)がポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂等を含むことが好ましい。更に、複合フィルムを用いずに、図2に示す熱融着性部材を製造する場合、即ち、上記(5)の方法を採用する場合、他の層14形成用フィルムとして、ポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂等を含むフィルムを用いることが好ましい。

[0106] 熱融着性樹脂フィルムとしては、ポリオレフィン樹脂フィルム、ポリアミド樹脂フィルム及びポリエステル樹脂フィルム等を用いることができる。これらの樹脂フィルムは、押出法、キャスト成形法、Tダイ法及びインフレーション法等の製膜化法により得られたフィルムとすることができる。熱融着性樹脂フィルムの厚さは、通常、10~200 μm である。本発明においては、熱融着性部材を完成させる熱融着、及び熱融着複合製品を製造する際の熱融着を容易に行うことができる点で、ポリオレフィン樹脂フィルムが好ましく、破損しにくく、耐久性に優れた密封用容器等の熱融着複合製品を得ることができる点で、無延伸ポリプロピレンフィルムが特に好ましい。この無延伸ポリプロピレンフィルムを用いる場合、好ましい厚さは10~200 μm であり、より好ましくは20~100 μm である。

[0107] 接着剤組成物は、従来、公知の方法により塗布することができ、例えば、バーコーター及びグラビアコーター等を用いて塗布することができる。塗膜の厚さ及びその乾燥温度は、特に限定されない。塗膜の乾燥温度は、特に限定されず、作業性の観点から、好ましくは30 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ である。

[0108] 上記のように、乾燥した塗膜は、一般に、粘着性及び接着性を有するので、加熱しなくても2つの部材を接着することができるが、熱融着性部材を製造する場合には、酸変性ポリオレフィンの融点並びに熔融粘度等を考慮して適切な温度に加熱しながら、圧着等する方法を適用できる。加熱条件及び圧

着条件としては、例えば、温度60～100℃、圧力0.3MPa、圧着時間2秒である。

[0109] また、酸変性ポリオレフィンと架橋剤との架橋反応を促進し、熱融着性部材を完成させるための条件（以下、「エージング条件」という。）は、特に限定されず、金属箔の材質及び熱融着性樹脂フィルムの材質、溶融温度等、接着剤層の組成等により設定することが好ましい。エージング条件としては25～50℃、例えば40℃、3～7日程度加熱することが挙げられる。

[0110] 9. 用途

熱融着性部材は、電気分野、自動車分野、産業分野及びその他分野の様々な工業用製品分野において使用することができる。

[0111] 電気分野の用途例としては、リチウムイオン電池及びリチウムイオンポリマー電池等二次電池、並びにキャパシタ等の蓄電デバイスの包装材料、モバイル機器、テレビ筐体及び白物家電筐体等における、加飾シート貼付けによる加飾、金属部材と樹脂の接着及び電子部品の封止等がある。

[0112] 自動車分野の用途例としては、ピラー、モール、ドアトリム、スポイラー及びルーフ等の内外装部材等における、金属部材／樹脂からなる外装材の接着、本皮革、ファブリック、インパネ発泡シート及び加飾シートと基材の接着等がある。

[0113] 産業分野の用途例としては、工業用包装材料及びバリアーフィルム等の多層フィルムのフィルム間の接着等がある。

[0114] その他分野の用途例としては、物流資材、住建材、日用雑貨及びスポーツ用品の接着等が挙げられる。

[0115] これらの中でも、熱融着性部材の用途としては、熱間剥離強度が高く接着性に優れる上、高い耐電解液性を有するため、蓄電デバイス用包装材料が好ましい。

実施例

[0116] 本実施例において原料として用いる酸変性ポリオレフィンの分析データの測定方法を以下に説明する。

[0117] <酸変性ポリオレフィンの酸価分析方法>

(1) 酸変性していないポリマーペレット35gとドデシルコハク酸無水物(無添加、1g、2g、4g)をそれぞれ秤量しておき、170℃に加熱したラボプラスチック(株)東洋精機製作所製)に入れて、加熱攪拌し、ドデシルコハク酸無水物含有量が異なる4種のサンプルを作製した。

(2) これを少量切り出して、厚さ1mmのフッ素樹脂製シート2枚で挟み、110℃のホットプレスで加圧してフィルム状に成型した。このフィルム状サンプルを乾燥剤と共に防湿袋に入れて密封し、室温で1日以上放置して結晶化を進めた。本発明者らの検討によると、この結晶化を進めずに赤外吸収スペクトルを測定すると、わずかに酸価が高く見積られる傾向があり、1日以上放置することで酸価の測定結果が安定するために室温での放置時間をとった。

(3) 4種のサンプルの透過IRスペクトルから、約 1164 cm^{-1} の吸収に対する約 1786 cm^{-1} の吸光度比の検量線を作成した。

(4) 酸変性ポリオレフィンを150℃で2時間真空乾燥すると、吸湿等で開環して形成された二塩基酸部分が、IRスペクトル上では判別できない程度まで脱水閉環が進んだ。これを、乾燥状態のまま室温まで冷却し、酸無水物環が100%閉環したものとし、同様に赤外吸収スペクトルを測定した。

(5) (4)で測定したスペクトルから 1164 cm^{-1} の吸収に対する 1786 cm^{-1} の吸収の吸光度比を求め、(3)で作成した検量線と対比させて酸無水物量を決定し、これをカルボキシ基量に換算して酸価を決定した。ここで、酸無水物量は酸無水物構造(-CO-O-CO-)の量であり、酸無水物構造1モルをカルボキシ基2モルとして、酸無水物量をカルボキシ基量に換算した。

[0118] <融点測定方法と測定例>

酸変性ポリオレフィンの合成に使用するプロピレンと1-ブテンの共重合体(三井化学(株)製タフマーXM7070、タフマーXM7080及び、タフマーXM7090)の融点をDSCにより測定した。DSC測定は10

℃/分で0℃から160℃まで昇温した後、10℃/分で0℃まで降温し、再度10℃/分で0℃から160℃まで昇温する過程におけるポリマーの融点を示す吸熱ピークの頂点を融点とした。タフマーXM7070の融点は78.5℃、タフマーXM7080の融点は87.4℃、タフマーXM7090の融点は100.9℃であった。以下に記載する酸変性ポリオレフィンについても同様の測定を行った。

[0119] <メルトフローレート測定方法>

(株)東洋精機製作所製メルトインデксаG-02型を用い、炉内温度190℃、荷重2.17kgにて、自動測定モードで測定を行った。

[0120] 接着剤組成物に使用する酸変性ポリオレフィンを以下に示す合成例1~6、精製例1、比較合成例1~4、及び比較精製例1~2に示す通りそれぞれ調製した。

[0121] <合成例1>

プロピレンと1-ブテンの共重合体(三井化学(株)製タフマーXM7090)1000g、無水マレイン酸50g、過酸化物としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート(日油(株)製パーブチルE)31.4gを混合し、この原料混合物を投入速度1kg/h、スクリュウ回転数400rpm、最高温度190℃に設定した二軸押し出し機((株)日本製鋼所製TEX25α111)で混練して、プロピレンと1-ブテンの共重合体を酸変性した。得られた酸変性ポリオレフィンを150℃で2時間真空乾燥し、合成例1の酸変性ポリオレフィンを得た。酸価は33.1mgKOH/gであった。メルトフローレートは169g/10min(190℃/2.17kg)であった。DSCで測定した融点は95.2℃であり、酸変性前から5.7℃低下した。

合成例1の酸変性ポリオレフィン10gをバイアル瓶にとり、トルエン90gを加えて密栓し、70℃の湯煎にかけて溶解後、アセトン2リットルを入れたビーカー内に攪拌しながらポリマー溶液を少しずつ加えた。析出したポリマーをろ別し、500mlのアセトンに入れて洗浄しろ別する工程を3

回繰り返して洗浄した。この洗浄液と、ポリマーを再沈殿した後のろ液を全て合わせて、エバポレーターで溶剤を除去して濃縮して得られたアセトン可溶部を秤量したところ、酸変性ポリオレフィン中の4.2重量%であった。これをLC-MSで分析したところ、変性に使用した過酸化物の一部と無水マレイン酸数個が反応して生成したと考えられる多種類の化合物が検出された。

再沈殿して得られたポリマーを精製例1の酸変性ポリオレフィンとした。酸価は21.3 mg KOH/gであった。メルトフローレートは132 g/10 min (190°C/2.17 kg)であった。また、精製例1の酸変性ポリオレフィンについて再度再沈殿操作を実施して、アセトン可溶部の含有量を測定したところ、0.22重量%であった。

[0122] <合成例2>

プロピレンと1-ブテンの共重合体(三井化学(株)製タフマーXM7090)1000g、無水マレイン酸50g、過酸化物としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート(日油(株)製パーブチルE)63gを混合し、この原料混合物を投入速度0.98 kg/h、スクリュウ回転数200 rpm、最高温度190°Cに設定した二軸押し出し機((株)日本製鋼所製TEX25α111)で混練して、プロピレンと1-ブテンの共重合体を酸変性した。得られた酸変性ポリオレフィンを150°Cで2時間真空乾燥し、合成例2の酸変性ポリオレフィンを得た。酸価は24.4 mg KOH/gであった。メルトフローレートは109 g/10 min (190°C/2.17 kg)であった。DSCで測定した融点は93.0°Cであり、酸変性前から7.9°C低下した。

合成例2の酸変性ポリオレフィンを合成例1と同様に再沈殿精製し、アセトン可溶部を秤量したところ、酸変性ポリオレフィン中の2.2重量%であった。これをLC-MSで分析したところ、合成例1と同様に、変性に使用した過酸化物の一部と無水マレイン酸数個が反応して生成したと考えられる多種類の化合物が検出された。

[0123] <合成例3>

プロピレンと1-ブテンの共重合体（三井化学（株）製タフマーXM7080）1000g、無水マレイン酸100g、ラウリルメタクリレート30g、過酸化物としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート（日油（株）製パーブチルE）126gを混合し、この原料混合物を投入速度1kg/h、スクリュウ回転数400rpm、最高温度190℃に設定した二軸押し出し機（（株）日本製鋼所製TEX25α111）で混練して、プロピレンと1-ブテンの共重合体を酸変性した。得られた酸変性ポリオレフィンに150℃で2時間真空乾燥し、合成例3の酸変性ポリオレフィンを得た。酸価は33.4mgKOH/gであった。メルトフローレートは263g/10min（190℃/2.17kg）であった。DSCで測定した融点は80.3℃であり、酸変性前から6.8℃低下した。合成例3の酸変性ポリオレフィンを合成例1と同様に再沈殿精製し、アセトン可溶部を秤量したところ、酸変性ポリオレフィン中の2.9重量%であった。これをLC-MSで分析したところ、合成例1と同様に、変性に使用した過酸化物の一部と無水マレイン酸数個が反応して生成したと考えられる多種類の化合物が検出された。

[0124] <合成例4>

プロピレンと1-ブテンの共重合体（三井化学（株）製タフマーXM7070）1000g、無水マレイン酸100g、過酸化物としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート（日油（株）製パーブチルE）63gを混合し、この原料混合物を投入速度1kg/h、スクリュウ回転数200rpm、最高温度150℃に設定した二軸押し出し機（（株）日本製鋼所製TEX25α111）で混練して、プロピレンと1-ブテンの共重合体を酸変性した。得られた酸変性ポリオレフィンに150℃で2時間真空乾燥し、合成例4の酸変性ポリオレフィンを得た。酸価は41.1mgKOH/gであった。メルトフローレートは91g/10min（190℃/2.17kg）であった。DSCで測定した融点は71.5℃であり、酸変性前

から6.9℃低下した。合成例4の酸変性ポリオレフィン合成例1と同様に再沈殿精製し、アセトン可溶部を秤量したところ、酸変性ポリオレフィン中の9.8重量%であった。これをLC-MSで分析したところ、合成例1と同様に、変性に使用した過酸化物の一部と無水マレイン酸数個が反応して生成したと考えられる多種類の化合物が検出された。

[0125] <合成例5>

プロピレンと1-ブテンの共重合体（三井化学（株）製タフマーXM7070）100g、無水マレイン酸20g、ジアルキルパーオキシドに分類され、1時間半減期温度が144.1℃、最大炭素数が3である過酸化物（日油（株）製パーブチルD）6g、キシレン200gを容量1リットルのオートクレーブに仕込み、140℃に昇温後、3時間反応させた。加熱停止後80℃まで下がったところで、トルエン400gを加えて溶解した。このポリマー溶液を10リットルのアセトンを入れたステンレス容器に攪拌しながら加えて、ポリマーを析出させた。デカンテーションにより溶剤を除去後、ポリマーが浸る程度のアセトンを2回注いで洗浄し、ろ別して得られた酸変性ポリオレフィンを150℃で2時間真空乾燥し、合成例5の酸変性ポリオレフィンを得た。酸価は28.3mgKOH/gであった。メルトフローレートは414g/10min（190℃/2.17kg）であった。DSCで測定した融点は70.8℃であり酸変性前から7.7℃低下した。合成例5の酸変性ポリオレフィンを合成例1と同様に再沈殿精製し、アセトン可溶部を秤量したところ、酸変性ポリオレフィン中の0.14重量%であった。これをLC-MSで分析したところ、合成例1と同様に、変性に使用した過酸化物の一部と無水マレイン酸数個が反応して生成したと考えられる多種類の化合物が検出された。

[0126] <比較合成例1>

プロピレンと1-ブテンの共重合体（三井化学（株）製タフマーXM7090）1000g、無水マレイン酸100g、過酸化物として2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン（日油（株）製パーヘ

キサ25B) 74 gを混合し、この原料混合物を投入速度0.98 kg/h、スクリー回転数200 rpm、最高温度160°Cに設定した二軸押し出し機((株)日本製鋼所製TEX25 α 111)で混練して、プロピレンと1-ブテンの共重合体を酸変性した。得られた酸変性ポリオレフィン α を150°Cで2時間真空乾燥し、比較合成例1の酸変性ポリオレフィン α を得た。酸価は35.4 mg KOH/gであった。メルトフローレートは115 g/10 min (190°C/2.17 kg)であった。DSCで測定した融点は96.4°Cであり、酸変性前から4.5°C低下した。比較合成例1の酸変性ポリオレフィン α を合成例1と同様に再沈殿精製し、アセトン可溶部を秤量したところ、酸変性ポリオレフィン α 中の4.4重量%であった。これをLC-MSで分析したところ、合成例1と同様に、変性に使用した過酸化物の一部と無水マレイン酸数個が反応して生成したと考えられる多種類の化合物が検出された。

再沈殿して得られたポリマーを比較精製例1の酸変性ポリオレフィン α とした。酸価は23.1 mg KOH/gであった。メルトフローレートは98 g/10 min (190°C/2.17 kg)であった。また、比較精製例1の酸変性ポリオレフィン α について再度再沈殿操作を実施して、アセトン可溶部の含有量を測定したところ、0.11重量%であった。

[0127] <比較合成例2>

プロピレンと1-ブテンの共重合体(三井化学(株)製タフマーXM7080) 1000 g、無水マレイン酸50 g、ラウリルメタクリレート30 g、過酸化物として2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(日油(株)製パーヘキサ25B) 85 gを混合し、この原料混合物を投入速度1 kg/h、スクリー回転数400 rpm、最高温度190°Cに設定した二軸押し出し機((株)日本製鋼所製TEX25 α 111)で混練して、プロピレンと1-ブテンの共重合体を酸変性した。得られた酸変性ポリオレフィン α を150°Cで2時間真空乾燥し、比較合成例2の酸変性ポリオレフィン α を得た。酸価は29.8 mg KOH/gであった。メルトフローレ

ートは242g/10min(190°C/2.17kg)であった。DSCで測定した融点は84.6°Cであり、酸変性前から2.5°C低下した。比較合成例2の酸変性ポリオレフィン合成例1と同様に再沈殿精製し、アセトン可溶部を秤量したところ、酸変性ポリオレフィン中の3.2重量%であった。これをLC-MSで分析したところ、合成例1と同様に、変性に使用した過酸化物の一部と無水マレイン酸数個が反応して生成したと考えられる多種類の化合物が検出された。

再沈殿して得られたポリマーを比較精製例2の酸変性ポリオレフィンとした。酸価は18.1mgKOH/gであった。メルトフローレートは206g/10min(190°C/2.17kg)であった。また、比較精製例2の酸変性ポリオレフィンについて再度再沈殿操作を実施して、アセトン可溶部の含有量を測定したところ、0.13重量%であった。

[0128] なお、合成例1、比較合成例1、比較合成例2の全てにおいて、精製操作後に酸価が低下した。これは精製によって取り除かれる成分が、マレイン酸残基を多く含む高酸価成分であることを示唆しており、このような物質はアセトンのような高極性溶剤には溶けやすいが、トルエンやプロピオン酸プロピルのような低極性溶剤にはほとんど溶けない。

[0129] <比較合成例3>

プロピレンと1-ブテンの共重合体(三井化学(株)製タフマーXM7070)1000g、無水マレイン酸100g、過酸化物として2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(日油(株)製パーヘキサ25B)74gを混合し、この原料混合物を投入速度1kg/h、スクリュウ回転数200rpm、最高温度190°Cに設定した二軸押し出し機((株)日本製鋼所製TEX25α111)で混練して、プロピレンと1-ブテンの共重合体を酸変性した。得られた酸変性ポリオレフィンを150°Cで2時間真空乾燥し、比較合成例3の酸変性ポリオレフィンを得た。酸価は34.3mgKOH/gであった。メルトフローレートは236g/10min(190°C/2.17kg)であった。DSCで測定した融点は74.1°Cであ

り、酸変性前から4.3℃低下した。比較合成例3の酸変性ポリオレフィン
を合成例1と同様に再沈殿精製し、アセトン可溶部を秤量したところ、酸変
性ポリオレフィン中の4.3重量%であった。これをLC-MSで分析した
ところ、合成例1と同様に、変性に使用した過酸化物の一部と無水マレイン
酸数個が反応して生成したと考えられる多種類の化合物が検出された。

[0130] 合成例1～5、精製例1、比較合成例1～3、及び比較精製例1～2の酸
変性ポリオレフィンの分析結果を以下の表1にまとめる。

[0131] [表1]

	変性前ポリ マーの融点 [°C]	融点 [°C]	融点降下 [°C]	酸価 [mgKOH/g]	MFR 190°C、2.17kg [g/10min]	アセトン可溶 部含有量 [重量%]
合成例1	100.9	95.2	5.7	33.1	169	4.2
精製例1	100.9			21.3	132	0.22
合成例2	100.9	93	7.9	24.4	109	2.2
合成例3	87.1	80.3	6.8	33.4	263	2.9
合成例4	78.4	71.5	6.9	41.1	91	9.8
合成例5	78.4	70.8	7.7	28.3	414	0.14
比較合成例1	100.9	96.4	4.5	35.4	115	4.4
比較精製例1				23.1	98	0.11
比較合成例2	87.1	84.6	2.5	29.8	242	3.2
比較精製例2				18.1	206	0.13
比較合成例3	78.4	74.1	4.3	34.3	236	4.3

[0132] 合成例1、精製例1、合成例5、及び比較合成例2で得られた酸変性ポリ
オレフィン並びにこれらの原料として使用したポリオレフィン（タフマーX
M7070、タフマーXM7080並びにタフマーXM7090）のIRス
ペクトルを図3～9に示す。

[0133] 上にて説明した合成例1～5、精製例1、比較合成例1～3、及び比較精
製例1～2の酸変性ポリオレフィンを用いて接着剤組成物を調製し、評価し
た。

[0134] <実施例1>

(接着剤溶液の作製)

合成例1で得た酸変性ポリオレフィン15gとメチルシクロヘキサン：メ
チルエチルケトン＝80：20（重量比）の混合溶剤85gとを冷却管と攪

拌モーターを装備した四つ口フラスコに量り取り、乾燥窒素気流下で、オイルバスに浸して70℃に加熱しながら攪拌し、酸変性ポリオレフィンを完全に溶解させ、室温まで冷却した。ここに、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主成分とする多官能イソシアネート（旭化成株式会社製TPA-100）3.0g、水添キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート体を主成分とする多官能イソシアネートの75重量%酢酸エチル溶液（三井化学株式会社製、タケネートD-127N）3.1g、メチルエチルケトン3.0g、触媒としてジオクチルスズジラウレート0.1gを攪拌混合した溶液を全量加えて攪拌し、接着剤溶液とした。

[0135]（剥離強度評価用テストピースの作製）

接着剤溶液をバーコーターを用いて接着剤塗布面に化成処理を施した厚さ40 μ mのアルミニウム箔に塗布した。このとき、乾燥後の平均的な接着剤の厚さが2~4 μ mになるようにあらかじめバーコーターのギャップ調整を行った。また、以降で実施する剥離強度の測定の際に、引張試験機のつかみ具に挟む部分には、接着剤を塗布しないようにした。このアルミニウム箔を80℃に加熱したオープン内で1分間乾燥させ、接着剤に接する面にコロナ放電処理を行った厚さ80 μ mのCPP（キャストポリプロピレン）フィルムを重ね合わせ、ロール温度80℃のロールラミネーターで挟んで貼り合わせた。これを40℃のオープン内で1週間養生して硬化反応を進めてから、15mm幅の短冊状に切り出して、剥離強度評価用テストピースとした。

[0136]（剥離強度の測定）

恒温槽付き引張試験機（島津製作所（株）製オートグラフAGS-X）を用いて、引っ張り速度100mm/分でつかみ具が100mm移動するまでT剥離試験を行い、移動距離40mmから100mmの剥離強度を平均して剥離強度とした。剥離試験の温度は23℃、80℃、120℃の3点で行った。

[0137]（溶剤浸漬後の剥離強度の測定）

接液部がフッ素樹脂製の耐圧容器に剥離強度評価用テストピースを入れ、

テストピースが完全に浸るまで、プロピオン酸プロピルまたはトルエンを入れて密栓した。この容器を85℃に設定したオーブンに入れ、24時間放置した。剥離強度評価用テストピースを取り出して、室温の水に2時間浸漬後、表面の水を拭きとって、室温で引張試験機（島津製作所（株）製オートグラフAGS-X）を用いて、引っ張り速度100mm/分でつかみ具が100mm移動するまでT剥離試験を行い、移動距離40mmから100mmの剥離強度を平均して剥離強度とした。

[0138]（膨潤性、溶解性評価用テストピースの作製）

接着剤溶液を乾燥後の厚さが約0.5mmになるようにフッ素樹脂製の型に流し込み、一晩放置して溶剤を揮発除去後、40℃のオーブン内で1週間養生して硬化反応を進め、これを膨潤性、溶解性評価用テストピースとした。

[0139]（膨潤性の評価）

膨潤性、溶解性評価用テストピースを約5mm×約5mmに刻み、真空乾燥機に入れて50℃、-100kpa以下で一晩乾燥させた後にガラス製バイアル瓶に約1g分のテストピースを量り取った。量り取ったテストピースの重量を「膨潤前の硬化物の重量」とした。ここに10gの低極性溶剤（プロピオン酸プロピルまたはトルエン）を加えてバイアル瓶のふたを閉め、80℃の温水に、溶剤の液面より水面が高くなるまで、バイアル瓶を浸し、5時間保持した。

5時間浸漬後、バイアル瓶内のテストピースを取り出して、浸漬に使ったものと同じ種類の溶剤5gにテストピースを浸して洗浄する操作を2回繰り返した。全てのテストピースを紙（キムワイプ）で挟み、表面の溶剤を吸い取った後、重量を測定した。量り取ったテストピースの重量を「膨潤後の硬化物の重量」とした。

膨潤後の重さを秤量したテストピースをガラス製ビーカーに全量移し、真空乾燥機に入れて50℃、-100kpa以下で一晩乾燥後、テストピースの重量を測定した。量り取ったテストピースの重量を「膨潤後の硬化物の乾

乾燥重量」とした。

[0140] 「膨潤前の硬化物の重量」、「膨潤後の硬化物の重量」及び「膨潤後の硬化物の乾燥重量」を用いて、下の式1～2の通りに膨潤率1及び膨潤率2を計算し、下の式3の通りに膨潤率差Dを求めた。

$$\text{式1：膨潤率1（\%）} = \text{膨潤後の硬化物の重量} / \text{膨潤前の硬化物の重量} \times 100$$

$$\text{式2：膨潤率2（\%）} = \text{膨潤後の硬化物の重量} / \text{膨潤後の硬化物の乾燥重量} \times 100$$

$$\text{式3：膨潤率差D（\%）} = \text{膨潤率2} - \text{膨潤率1}$$

[0141] （溶解性の評価）

膨潤試験に用いた液が入ったバイアル瓶に、この洗浄液2回分を加え、バイアル瓶を蓋をつけない状態で熱板上に放置して溶剤を揮発させた後、バイアル瓶ごと50℃、-100kpa以下の真空乾燥機で一晩乾燥させた。乾燥後のバイアル瓶の重量からあらかじめ秤量しておいたバイアル瓶の重量を差し引いて、「溶出物の重量」を求めた。「膨潤前の硬化物の重量」に対する「溶出物の重量」の割合を「溶出率」（重量%）として計算した。乾燥後バイアル瓶から取り出した溶出物は透明なフィルム状の物質で、そのIRスペクトルを測定したところ、溶剤がプロピオン酸プロピルの場合でもトルエンの場合でも、酸変性量が少ないポリオレフィンであった。また、この溶出物は透明なフィルム状であり、アセトンには溶けなかった。合成例にて得られたアセトン可溶部は何れもフィルム状にはならず、もろい固形またはワックス状であり、溶出物とは明らかに異なっていた。

[0142] <実施例2～12及び比較例1～8>

その他の実施例、比較例の配合組成は表2にまとめたものを使用し、実施例1と同様の方法で剥離強度評価用テストピース及び膨潤性、溶解性評価用テストピースをそれぞれ作製し、実施例1と同様に評価した。

[0143] 実施例1～12及び比較例1～8の剥離強度の測定結果及び膨潤試験結果も組成とともに表2にまとめた。

[0144] [表2]

実施例	減粘性ポリマー		架橋剤		触媒	配合に関する参考値		プロピオン酸プロピル膨潤試験 (80°C5h浸漬後)				トルエン膨潤試験 (80°C5h浸漬後)				引離強度 [N/15mm]				
	種類	重量 [g]	TPA-100 [g]	D-127N [g]		シカトゲン シカトゲン	NCO/CO OH [官能基比]	架橋剤 含有率 [重量%]	膨潤率1 [%]	膨潤率2 [%]	膨潤率差 [%]	溶出率 [重量%]	膨潤率1 [%]	膨潤率2 [%]	膨潤率差 [%]	溶出率 [重量%]	測定温度 23°C	測定温度 80°C	測定温度 120°C	7日 ¹ 貯酸 7日 ² 貯酸 85°C24h 浸漬後
実施例1	合成例1	15.0	3.0	3.1	0.1	3.0	26.3	123	136	13	6.0	243	266	23	6.8	23.6	18.2	5.3	14.3	
実施例2	精製例1	15.0	1.6	2.7	0.1	3.0	19.1	138	153	15	6.0	285	311	26	6.8	24.9	17.7	6.2	13.0	
実施例3	合成例2	15.0	3.6	—	0.1	3.0	19.1	213	245	32	8.9	—	—	—	—	26.8	15.1	6.5	12.1	
実施例4	合成例3	15.0	2.4	4.2	0.1	3.0	27.1	136	144	8	5.0	—	—	—	—	23.5	7.8	4.8	12.5	
実施例5	合成例4	15.0	3.0	—	0.1	1.5	16.6	190	210	20	6.3	—	—	—	—	22.7	6.8	4.7	15.0	
実施例6	合成例4	15.0	2.2	1.3	0.1	1.5	17.6	193	211	18	5.8	—	—	—	—	23.2	10.7	5.9	15.9	
実施例7	合成例4	15.0	1.5	2.6	0.1	1.5	18.6	186	206	19	6.7	—	—	—	—	20.0	11.1	5.6	14.5	
実施例8	合成例4	15.0	6.0	—	0.1	3.0	28.5	142	153	11	4.8	—	—	—	—	22.3	8.5	4.5	19.7	
実施例9	合成例4	15.0	4.5	2.6	0.1	3.0	30.0	136	146	10	4.4	—	—	—	—	24.5	11.5	6.2	16.5	
実施例10	合成例5	15.0	1.0	—	0.1	0.7	6.4	245	277	32	8.6	429	469	40	7.3	23.0	5.3	4.0	12.6	
実施例11	合成例5	15.0	2.1	—	0.1	1.5	12.0	189	207	18	5.6	306	327	21	5.0	21.9	6.0	5.6	14.3	
実施例12	合成例5	15.0	4.1	—	0.1	3.0	21.6	105	121	16	2.1	215	225	10	2.1	21	8.2	5.8	18.2	
比較例1	比較合成例1	15.0	5.2	—	0.1	3.0	25.6	149	191	43	14.4	—	—	—	—	25.2	16.9	3.9	6.2	
比較例2	比較精製例1	15.0	3.4	—	0.1	3.0	18.1	162	214	52	15.2	—	—	—	—	24.3	17.1	4.3	5.4	
比較例3	比較合成例2	15.0	2.2	—	0.1	1.5	12.6	366	482	116	20.0	368	496	128	21.2	25.1	7.4	2.1	1.3	
比較例4	比較合成例2	15.0	4.4	—	0.1	3.0	22.5	295	370	75	15.6	—	—	—	—	23.2	8.4	4.5	3.3	
比較例5	比較精製例2	15.0	1.3	—	0.1	1.5	8.1	377	471	94	17.5	551	718	168	20.1	25.7	5.6	4.2	1.4	
比較例6	比較合成例3	15.0	5.0	—	0.1	3.0	25.0	130	191	61	29.2	—	—	—	—	23.5	7.8	4.2	1.9	
比較例7	比較合成例3	15.0	2.5	4.3	0.1	3.0	27.6	121	172	51	27.3	—	—	—	—	22.1	8.5	5.2	1.8	
比較例8	比較合成例3	15.0	6.7	—	0.1	4.0	30.8	131	217	86	27.0	—	—	—	—	27.2	8.2	5.4	2.3	

- [0145] 実施例 1～12 の接着剤組成物のように、膨潤率が低く、膨潤率差 D が低く、かつ溶出率も低い場合は、低極性溶剤に浸漬しても高い剥離強度を維持するが、比較例 3～5 の接着剤組成物のように低極性溶剤に対する膨潤率が高いものは浸漬後の剥離強度が低く、また、比較例 1、2、6～8 の接着剤組成物のように膨潤率が比較的低くても溶出率が高く、膨潤率差 D が大きいと剥離強度が低下した。
- [0146] 実施例 1、2、及び 12、並びに比較例 3 及び 5 の接着剤組成物の硬化物、及び溶解性の評価にて得られたそれらから溶出した溶出物の IR スペクトルを図 10～14 に示す。
- [0147] 2021 年 2 月 24 日に出願された日本国特許出願 2021-027208 号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 不飽和カルボン酸無水物で酸変性した酸変性ポリオレフィンと、架橋剤と、を含有する接着剤組成物であって、前記接着剤組成物の硬化物を、溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤に 80°C で5時間浸漬させたとき、前記硬化物から前記溶剤に溶出する溶出物の量が前記硬化物の10重量%以下である、接着剤組成物。

[請求項2] 前記硬化物を、前記溶剤に 80°C で5時間浸漬させたとき、下式1及び2で計算される膨潤率1及び膨潤率2から下式3で計算される膨潤率差Dが40%以下である、請求項1に記載の接着剤組成物。

式1：膨潤率1 (%) = 膨潤後の硬化物の重量 / 膨潤前の硬化物の重量 $\times 100$

式2：膨潤率2 (%) = 膨潤後の硬化物の重量 / 膨潤後の硬化物の乾燥重量 $\times 100$

式3：膨潤率差D (%) = 膨潤率2 - 膨潤率1

(「膨潤前の硬化物の重量」は前記硬化物の重量であり、「膨潤後の硬化物の重量」は、前記硬化物を溶解度パラメータが $7 \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の溶剤に 80°C で5時間浸漬させて得られる膨潤した硬化物の重量であり、「膨潤後の硬化物の乾燥重量」は、膨潤した前記硬化物を乾燥させて得られる硬化物の重量である。)

[請求項3] 前記硬化物を、前記溶剤に 80°C で5時間浸漬させたとき、下式で計算される膨潤率1の値が500%以下である、請求項1または2に記載の接着剤組成物。

膨潤率1 (%) = 膨潤後の硬化物の重量 / 膨潤前の硬化物の重量 $\times 100$

(「膨潤前の硬化物の重量」は前記硬化物の重量であり、「膨潤後の硬化物の重量」は、前記硬化物を溶解度パラメータが $7 \sim 10$ (cal / cm^3)^{1/2}の溶剤に 80°C で5時間浸漬させて得られる膨潤した硬化物の重量である。)

[請求項4] 前記酸変性ポリオレフィンの融点が酸変性前のポリオレフィンの融点に対して $4.5 \sim 15^\circ\text{C}$ 低いことを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[請求項5] 前記酸変性ポリオレフィンの酸価が $5 \sim 50 \text{ mg KOH} / \text{g}$ である、請求項1～4のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

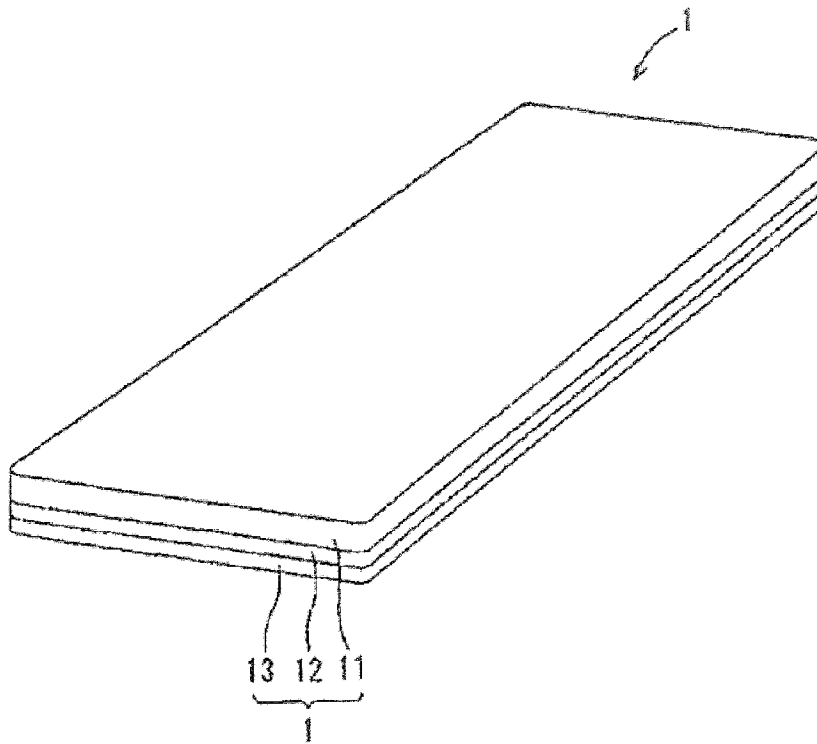
[請求項6] 前記架橋剤が多官能イソシアネート化合物であり、
前記多官能イソシアネート化合物中のイソシアネート基のモル数と前記酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数の比率が $0.3 \sim 1.5$ であり(但し、酸無水物構造($-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$)は1モル当たり2モルのカルボキシ基として、カルボキシ基に含まれる)、
前記酸変性ポリオレフィンと前記多官能イソシアネート化合物の総重量における前記多官能イソシアネート化合物の重量比率が $5 \sim 60$ 重量%である、請求項1～5のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[請求項7] 前記酸変性ポリオレフィンにおけるアセトンに抽出可能な成分の量が2重量%超である、請求項1～6のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

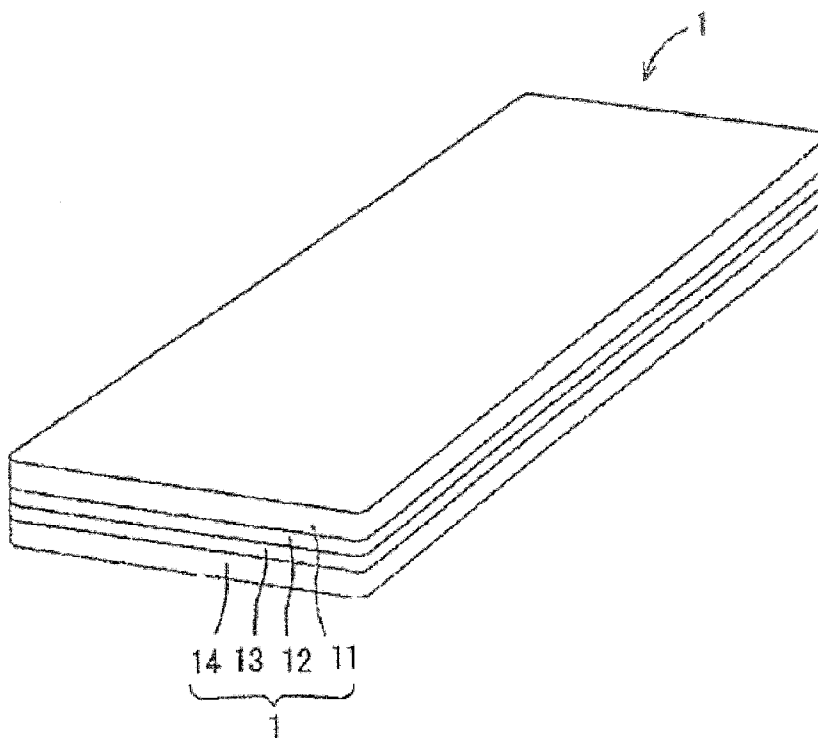
[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の接着剤組成物が硬化してなる接着剤層と、当該接着剤層の一面側に接合された金属層と、当該接着剤層の他面側に接合された熱融着性樹脂層とを備えることを特徴とする、熱融着性部材。

[請求項9] 請求項8に記載の熱融着性部材を含む蓄電デバイス用包装材料。

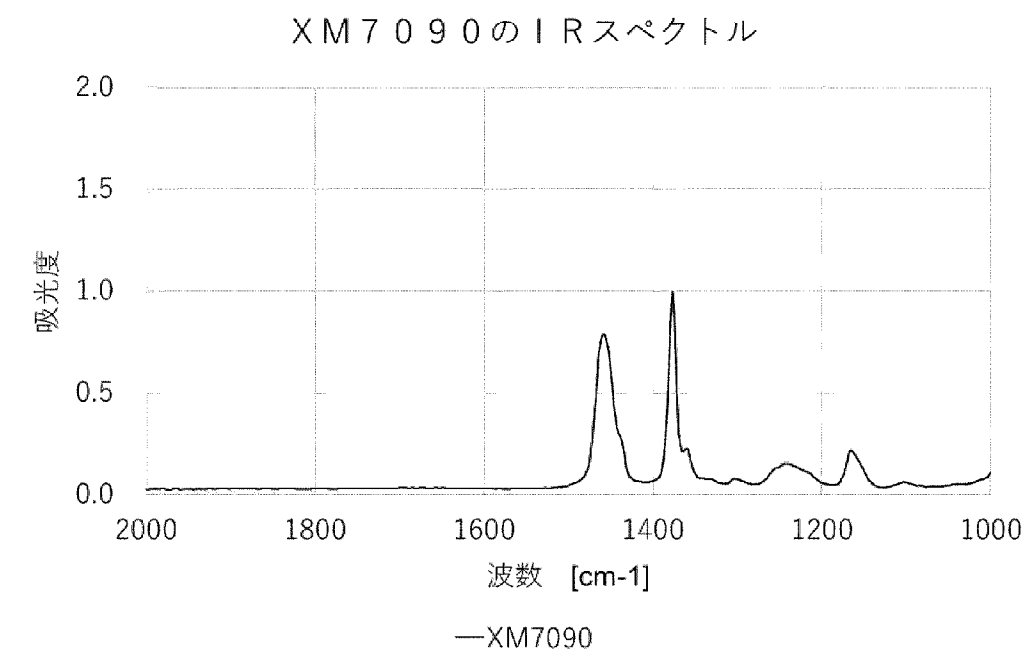
[図1]



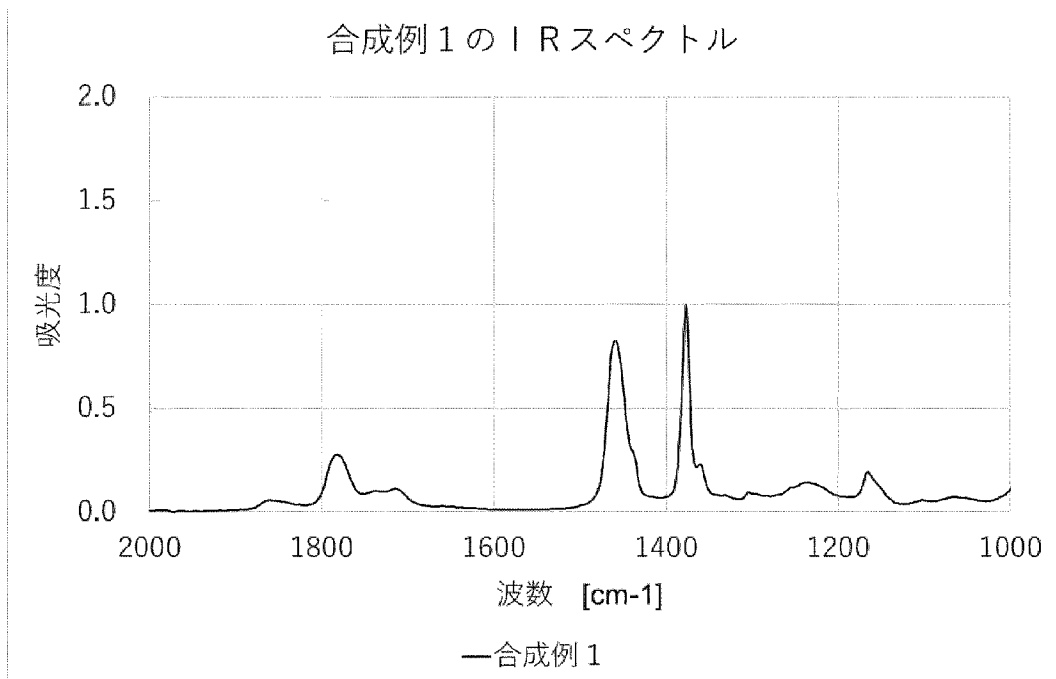
[図2]



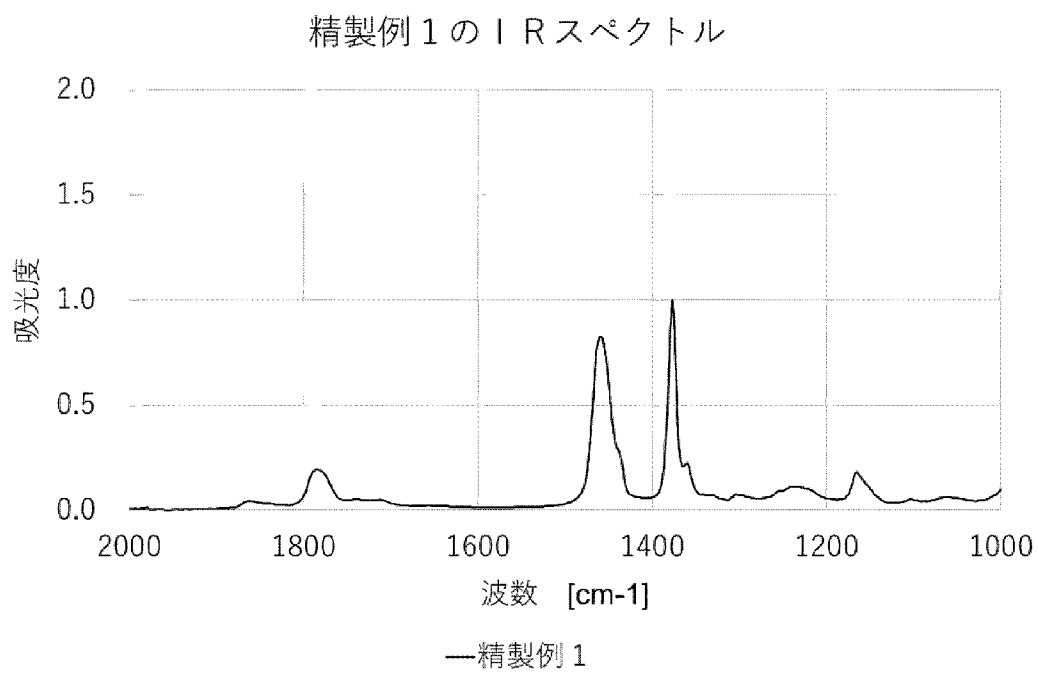
[図3]



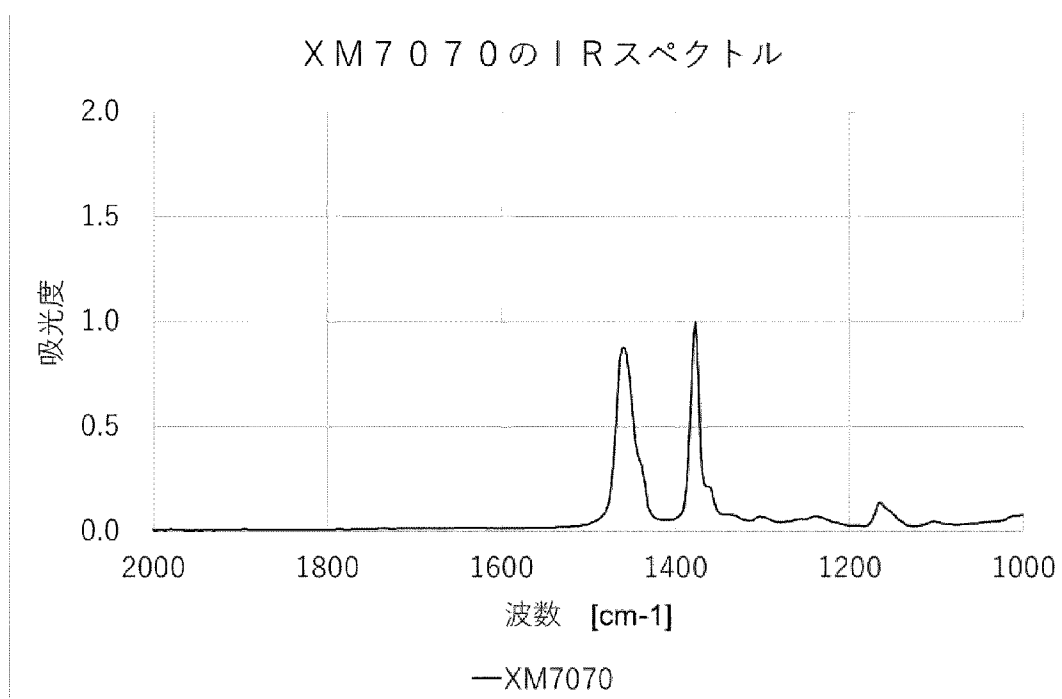
[図4]



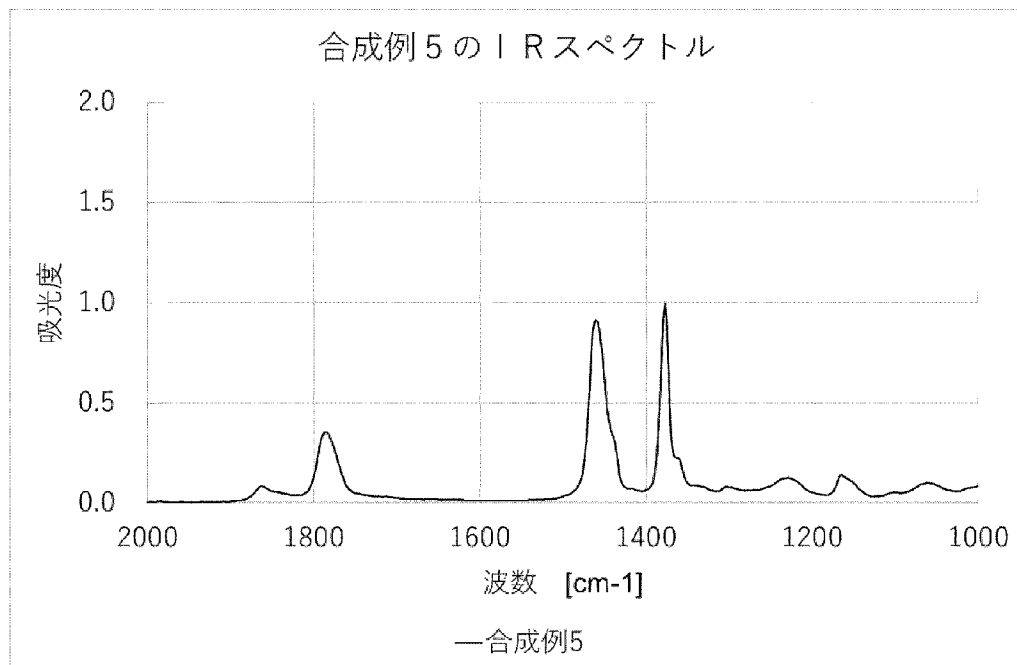
[図5]



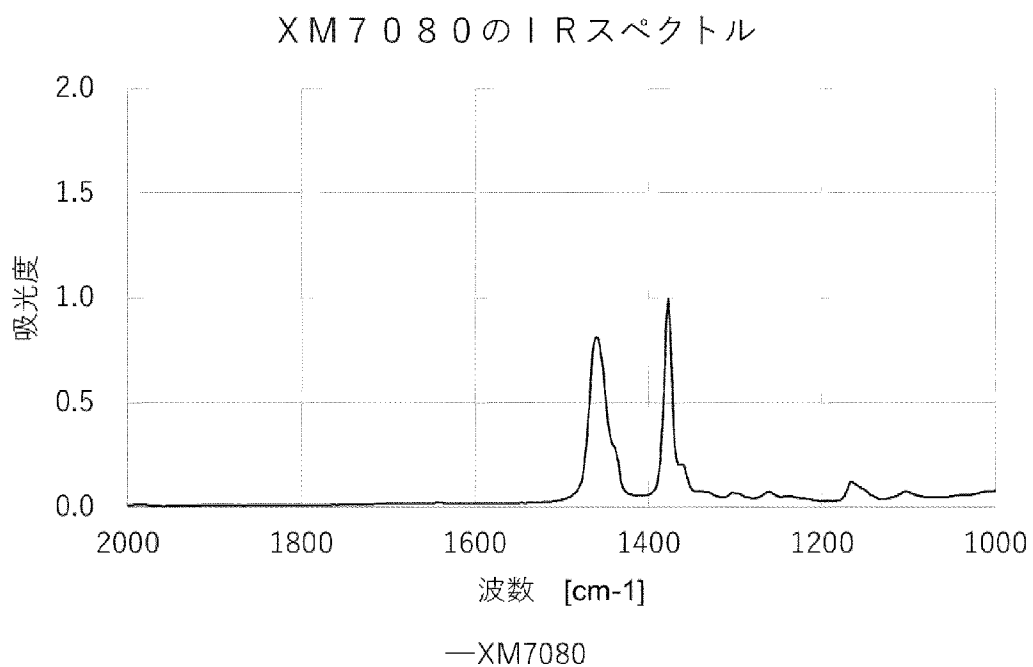
[図6]



[図7]

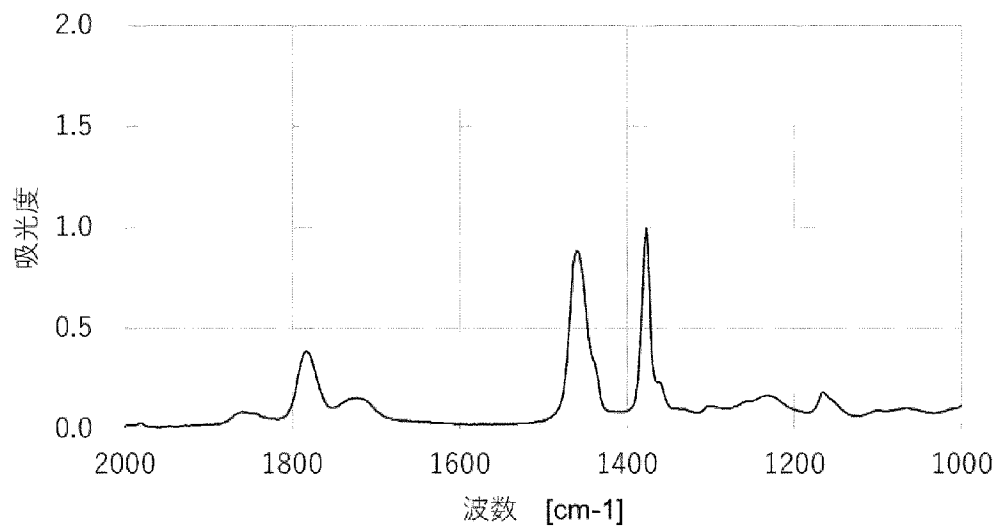


[図8]



[図9]

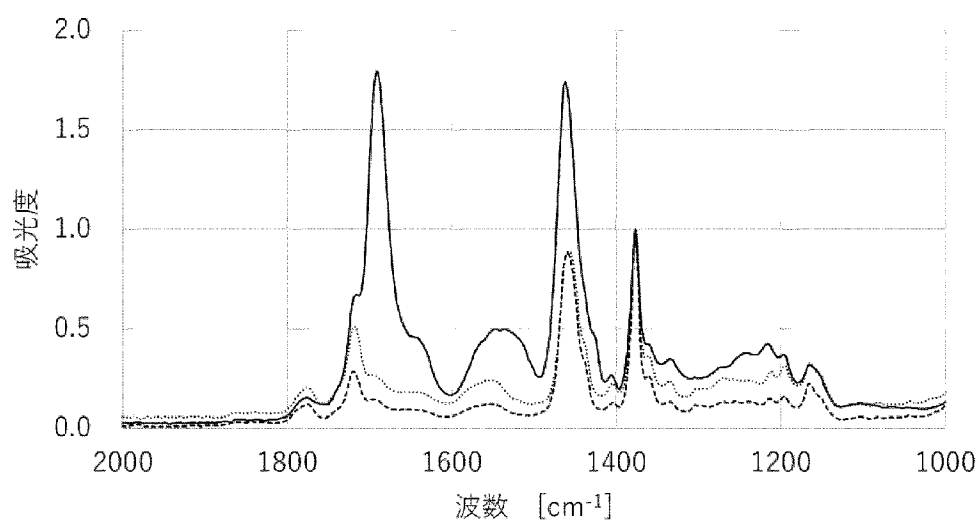
比較合成例2のIRスペクトル



—比較合成例2

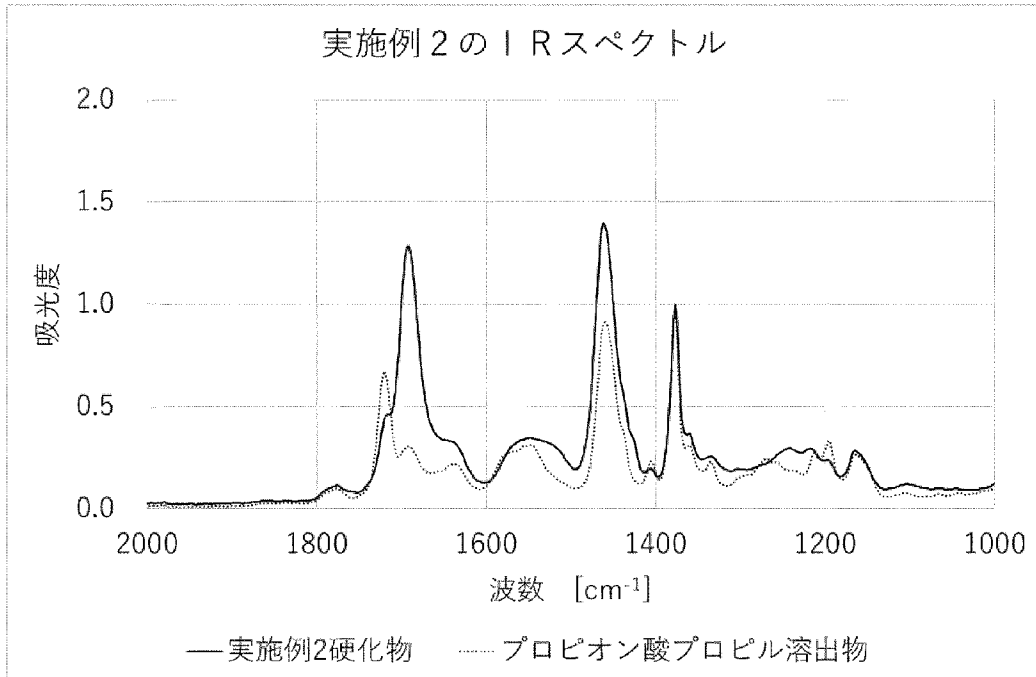
[図10]

実施例1のIRスペクトル

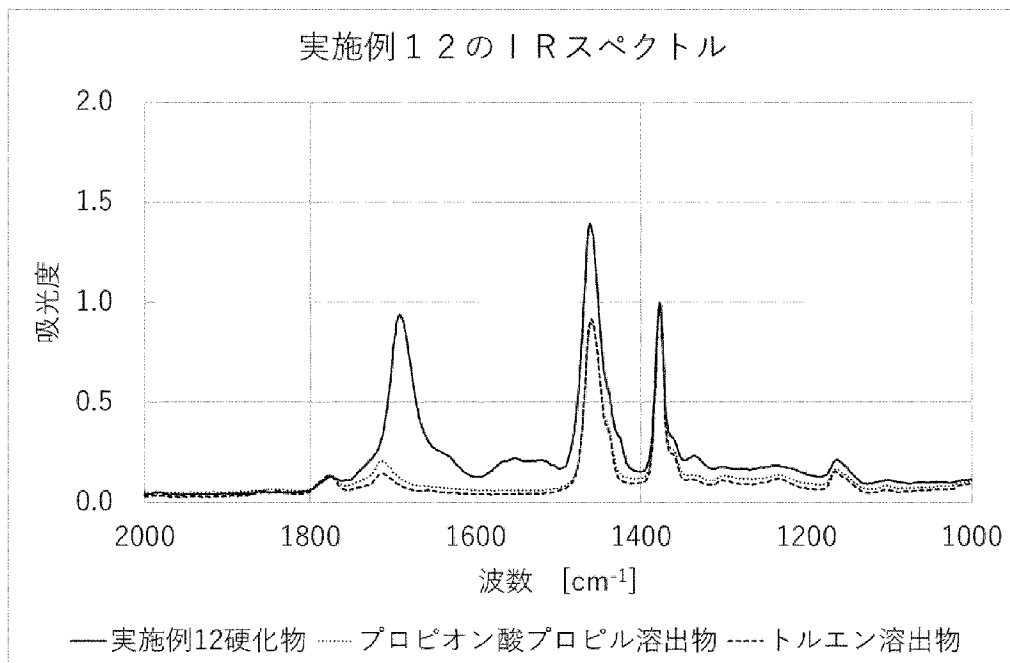


—実施例1硬化物 プロピオン酸プロピル溶出物 ---- トルエン溶出物

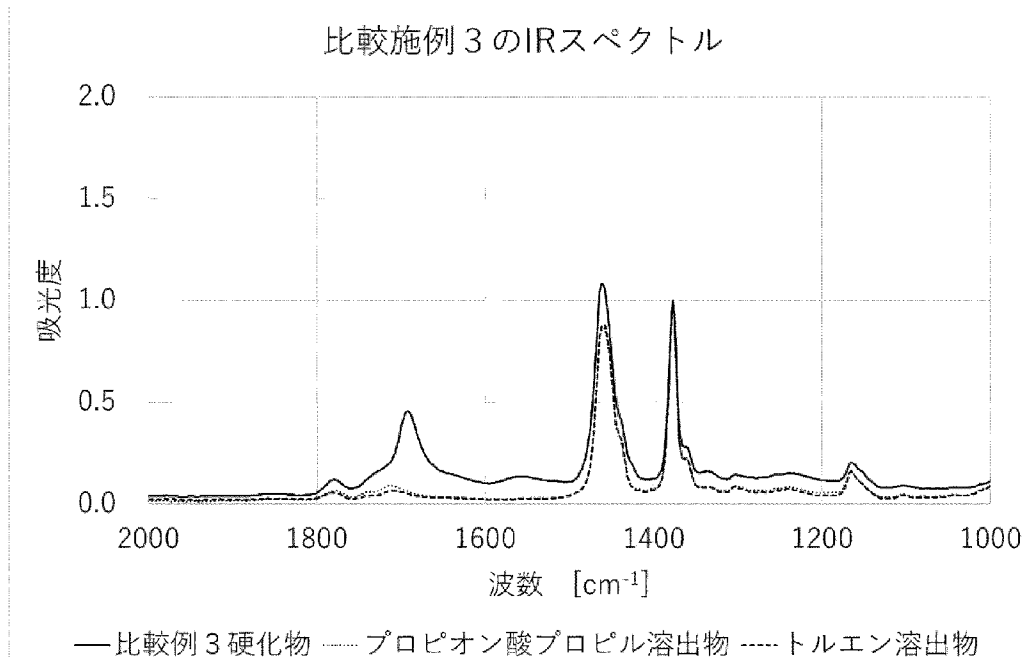
[図11]



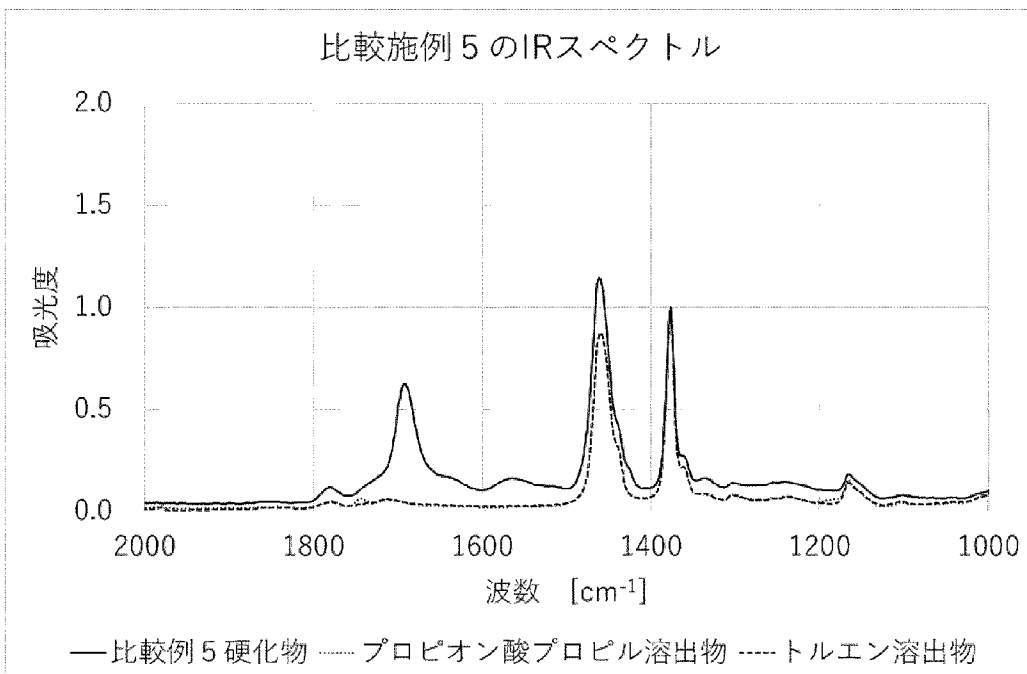
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/006917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 123/26</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/085</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 151/06</i> (2006.01)i; <i>H01M 50/105</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/121</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/129</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/131</i> (2021.01)i FI: C09J123/26; C09J11/06; B32B15/085 A; H01M50/105; H01M50/129; H01M50/121; H01M50/131; C09J151/06		
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; B32B15/085; H01M50/00-50/198; C08F255/00-255/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
X	WO 2020/090818 A1 (TOAGOSEI CO LTD) 07 May 2020 (2020-05-07) claims 1, 14-15, paragraphs [0175], [0177]-[0183], table 4, examples 2-1 to 2-6	1-9
A	WO 2018/221037 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 06 December 2018 (2018-12-06) claim 1, paragraphs [0052]-[0071], tables 1-3	1-9
P, X	WO 2021/256416 A1 (TOAGOSEI CO LTD) 23 December 2021 (2021-12-23) claims 1-13, paragraphs [0101]-[0106], [0111]-[0115], table 1, examples 1-5	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 20 April 2022		Date of mailing of the international search report 10 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/006917

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/090818 A1	07 May 2020	(Family: none)	
WO 2018/221037 A1	06 December 2018	CN 110234721 A KR 10-2020-0014260 A TW 201900819 A	
WO 2021/256416 A1	23 December 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09J 123/26(2006.01)i; B32B 15/085(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 151/06(2006.01)i; H01M 50/105(2021.01)i; H01M 50/121(2021.01)i; H01M 50/129(2021.01)i; H01M 50/131(2021.01)i FI: C09J123/26; C09J11/06; B32B15/085 A; H01M50/105; H01M50/129; H01M50/121; H01M50/131; C09J151/06</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09J1/00-201/10; B32B15/085; H01M50/00-50/198; C08F255/00-255/10</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2020/090818 A1（東亜合成株式会社）07.05.2020（2020 - 05 - 07） 請求項1, 14-15, [0175][0177]-[0183]、表4、実施例2-1~2-6</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/221037 A1（東洋紡株式会社）06.12.2018（2018 - 12 - 06） 請求項1, [0052]-[0071]、表1-3</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 2021/256416 A1（東亜合成株式会社）23.12.2021（2021 - 12 - 23） 請求項1-13, [0101]-[0106][0111]-[0115]、表1、実施例1-5</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	WO 2020/090818 A1（東亜合成株式会社）07.05.2020（2020 - 05 - 07） 請求項1, 14-15, [0175][0177]-[0183]、表4、実施例2-1~2-6	1-9	A	WO 2018/221037 A1（東洋紡株式会社）06.12.2018（2018 - 12 - 06） 請求項1, [0052]-[0071]、表1-3	1-9	P, X	WO 2021/256416 A1（東亜合成株式会社）23.12.2021（2021 - 12 - 23） 請求項1-13, [0101]-[0106][0111]-[0115]、表1、実施例1-5	1-9
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												
X	WO 2020/090818 A1（東亜合成株式会社）07.05.2020（2020 - 05 - 07） 請求項1, 14-15, [0175][0177]-[0183]、表4、実施例2-1~2-6	1-9												
A	WO 2018/221037 A1（東洋紡株式会社）06.12.2018（2018 - 12 - 06） 請求項1, [0052]-[0071]、表1-3	1-9												
P, X	WO 2021/256416 A1（東亜合成株式会社）23.12.2021（2021 - 12 - 23） 請求項1-13, [0101]-[0106][0111]-[0115]、表1、実施例1-5	1-9												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>20.04.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.05.2022</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>澤村 茂実 4Z 9158</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/006917

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/090818 A1	07.05.2020	(ファミリーなし)	
WO 2018/221037 A1	06.12.2018	CN 110234721 A KR 10-2020-0014260 A TW 201900819 A	
WO 2021/256416 A1	23.12.2021	(ファミリーなし)	