(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
2021年7月1日(01.07.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/131812 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) *H01M 50/10* (2021.01)
C09J 123/26 (2006.01) *C09J 7/35* (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/046367

(22) 国際出願日： 2020年12月11日(11.12.2020)

(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 2019-231530 2019年12月23日(23.12.2019) JP

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

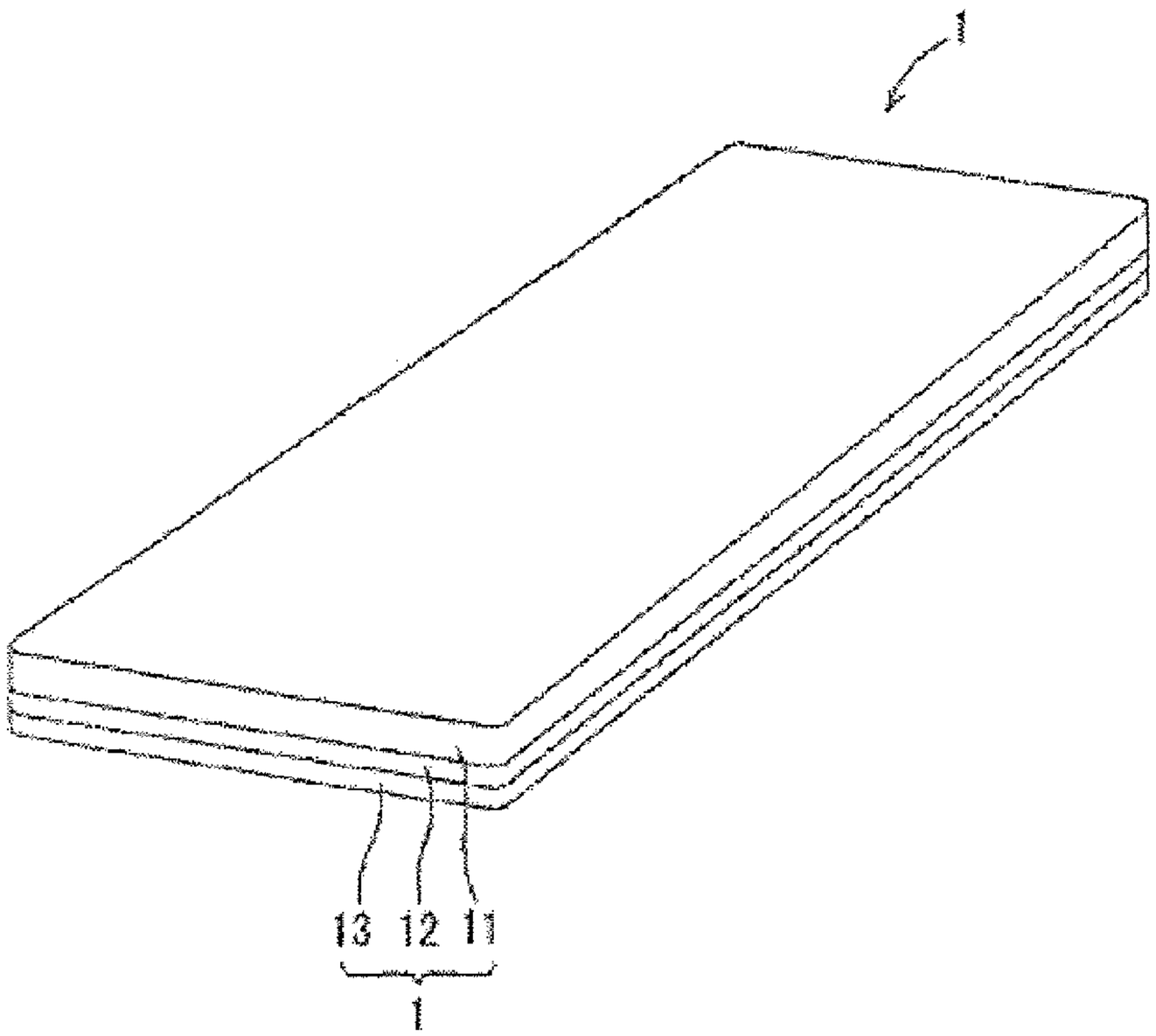
(72) 発明者: 平岡 秀樹 (**HIRAOKA, Hideki**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 宮村 健太郎 (**MIYAMURA, Kentarou**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 伊藤 隆浩 (**ITO, Takahiro**); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) **Title:** ADHESIVE COMPOSITION, THERMALLY FUSIBLE MEMBER, AND SECONDARY BATTERY PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称： 接着剤組成物、熱融着性部材、及び、二次電池包材



(57) **Abstract:** An adhesive composition for battery packaging materials, said adhesive composition containing an acid-modified polyolefin and a crosslinking agent, wherein a cured product that is obtained by crosslinking the adhesive composition has a storage elastic modulus of 2 MPa or more at 120 ° C as determined by dynamic viscoelasticity measurement; a thermally fusible member for battery packaging materials, said thermally fusible member using the adhesive composition for battery packaging materials; and a secondary battery packaging material.

［続葉有］

WO 2021/131812 A1

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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, 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.

(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)）

(57) 要約：酸変性ポリオレフィン、及び、架橋剤を含有し、接着剤組成物を架橋させてなる硬化物の動的粘弾性測定による１２０℃における貯蔵弾性率が、２ＭＰａ以上である電池包材用接着剤組成物、並びに、それを用いた電池包材用熱融着性部材、及び、二次電池包材。

明　細　書

発明の名称 ： 接着剤組成物、熱融着性部材、及び、二次電池包材

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物、熱融着性部材、及び、二次電池包材に関し、電気分野、自動車分野及びその他の産業分野の様々な工業用製品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] ホットメルト型の接着剤組成物は、フィルム状又はシート状に加工して使用され、部材の表面に前記接着剤組成物が積層された接着性フィルム又はシートとして、電気分野、自動車分野及びその他の産業分野の様々な工業用製品で利用されている。

また、接着剤組成物としては、有機溶媒等を含む溶液として調製し、被着体に直接塗布及び乾燥し他方の被着体と接着させる態様も知られている。

これら分野で用いられる、鉄、アルミニウム、チタン及びその他金属等、並びにそれらの合金等の金属部材と接着性に乏しいポリオレフィンからなる成形体又はフィルム積層体を接着するために、各種の接着剤組成物が提案されている。

特許文献１には、カルボン酸含有ポリオレフィンと、カルボン酸含有エポキシ樹脂と、ポリイソシアネート化合物と、必要に応じてエポキシ樹脂とからなる成分を有機溶剤に溶解、分散させてなる接着剤組成物が開示されている。

特許文献２には、カルボキシル基又は酸無水物基を有するポリオレフィン、多官能イソシアネート化合物及び溶剤を含有し、ポリオレフィンのガラス転移温度、融点及び融解エネルギーが特定の値である接着剤組成物が開示されている。

[0003] また、極性が低いポリマーに不飽和二重結合を有する有機酸をグラフトして得られる酸変性ポリオレフィンは、極性が高い酸変性部位と極性が低いポ

リマー主鎖を有するため、従来難接着性樹脂とされていたポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂に塗装を行う際の下地処理剤や、ポリオレフィン同士、あるいはポリオレフィンと金属などの極性材料を接着するための接着剤原料として使われている。

ラミネート型電池に使用される一般的な電池包材は、金属箔を中心にした３層構造であり、各層間には接着剤が使用される。３層とは、ラミネート電池形成後に電池の外側になる基材層、アルミニウム箔やステンレス箔等の金属箔から形成され水分や空気などの浸透を妨げるバリア層、バリア層が電極や電解液に接触しないように絶縁することと、外周部を熱融着して貼り合わせることを目的としたシーラント層のことで、それぞれの層を２層以上で形成することも行われている。このうち、電解液と接するシーラント層はポリプロピレンフィルムなどのオレフィン系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や酸変性スチレン系エラストマー、ポリヒドロキシポリオレフィンをイソシアネート系架橋剤で架橋するポリウレタンなどが用いられる。

中でも、酸変性ポリオレフィンとイソシアネート系架橋剤から構成される接着剤は、高い接着強度が得られるため、近年多用されるようになっている。

酸変性ポリオレフィンと架橋剤とから構成される接着剤は、主に溶剤に溶解した接着剤溶液として使用され、アルミニウム箔もしくはシーラント層用フィルムに塗布、乾燥後、アルミニウム箔とポリオレフィンフィルムを貼り合わせるドライラミネート工法と呼ばれる方法でラミネートフィルムが製造されている。

また、前記ラミネートフィルムは、例えば、ラミネート型二次電池に好適に用いられる。

[0004] 酸変性ポリオレフィンとイソシアネート系架橋剤から構成される接着剤を用いた電池ケース用包材としては、特許文献３又は４に記載されたものが挙げられる。

特許文献３には、外側層としての耐熱性樹脂延伸フィルム層と、内側層としての熱可塑性樹脂未延伸フィルム層と、これら両フィルム層間に配設されたアルミニウム箔層とを含む電池ケース用包材において、前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層と前記アルミニウム箔層とが、カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂と、多官能イソシアネート化合物とを含有してなる接着剤層を介して接着されていることを特徴とする電池ケース用包材が記載されている。

特許文献４には、外側層としての耐熱性樹脂延伸フィルム層と、内側層としての熱可塑性樹脂未延伸フィルム層と、これら両フィルム層間に配設されたアルミニウム箔層とを含む電池ケース用包材において、前記熱可塑性樹脂未延伸フィルム層と前記アルミニウム箔層とが、カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂と、多官能イソシアネート化合物とを含有してなる接着剤層を介して接着され、前記ポリオレフィン樹脂のカルボキシル基を構成するヒドロキシル基に対する前記多官能イソシアネート化合物のイソシアネート基の当量比［ＮＣＯ］／［ＯＨ］が１．０～１０．０であることを特徴とする電池ケース用包材が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平４－１８４８０号公報

特許文献2：特開２０１５－３６３８５号公報

特許文献3：特開２０１０－９２７０３号公報

特許文献4：特開２０１４－８９９８５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、高温（１２０℃）雰囲気下における接着力に優れる電池包材用接着剤組成物、並びに、それを用いた電池包材用熱融着性部材及び二次電池包材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

＜１＞ 酸変性ポリオレフィン、及び、架橋剤を含有し、接着剤組成物を架橋させてなる硬化物の動的粘弾性測定による１２０℃における貯蔵弾性率が、２ＭＰａ以上である電池包材用接着剤組成物。

＜２＞ 前記接着剤組成物を架橋させてなる硬化物のガラス転移温度が、１２０℃未満である＜１＞に記載の電池包材用接着剤組成物。

＜３＞ 前記接着剤組成物を架橋させてなる硬化物の動的粘弾性測定において、貯蔵弾性率曲線が、１２０℃にてゴム状平坦領域を示している＜１＞又は＜２＞に記載の電池包材用接着剤組成物。

＜４＞ 有機溶剤を更に含有する＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の電池包材用接着剤組成物。

＜５＞ 前記酸変性ポリオレフィンが、ポリオレフィンに不飽和カルボン酸無水物をグラフト反応して酸無水物基を導入したものである＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の電池包材用接着剤組成物。

＜６＞ 前記酸変性ポリオレフィンの酸価が、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ～５０ｍｇＫＯＨ／ｇである＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の電池包材用接着剤組成物。

＜７＞ 前記架橋剤が、多官能イソシアネート化合物を含む＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の電池包材用接着剤組成物。

＜８＞ 前記酸変性ポリオレフィンの酸価に対する前記多官能イソシアネート化合物におけるイソシアネート基の量が、１モル当量～６モル当量である＜７＞に記載の電池包材用接着剤組成物。

＜９＞ 前記架橋剤の含有量が、前記酸変性ポリオレフィン及び前記架橋剤の総含有量に対し、１０質量％～５０質量％である＜７＞又は＜８＞に記載の電池包材用接着剤組成物。

＜１０＞ 前記架橋剤が、２種以上の多官能イソシアネート化合物を含む＜７＞～＜９＞のいずれか１つに記載の電池包材用接着剤組成物。

＜１１＞　前記多官能イソシアネート化合物が、肪族環構造を有するイソシアネート化合物及び／又はその誘導体、並びに、脂肪族環構造を有しない脂肪族イソシアネート化合物及び／又はその誘導体を含む＜１０＞に記載の電池包材用接着剤組成物。

＜１２＞　アルミニウム箔とポリオレフィンとを前記接着剤組成物により接着してなる試験片の１２０℃における剥離強度が、４Ｎ／１５ｍｍ以上である＜１＞～＜１１＞のいずれか１つに記載の電池包材用接着剤組成物。

＜１３＞　＜１＞～＜１２＞のいずれか１つに記載の接着剤組成物が硬化してなる接着剤層と、前記接着剤層の一面側に接合された金属層と、前記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電池包材用熱融着性部材。

＜１４＞　＜１３＞に記載の熱融着性部材を含む二次電池包材。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、高温（１２０℃）雰囲気下における接着力に優れる電池包材用接着剤組成物、並びに、それを用いた電池包材用熱融着性部材及び二次電池包材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の電池包材用熱融着性部材の一例を示す概略斜視図である。

[図2]本発明の電池包材用熱融着性部材の他の例を示す概略斜視図である。

[図3]実施例４及び比較例１０における動的粘弾性の測定結果を示す図である。

[図4]実施例１におけるガラス転移温度（Ｔｇ）の測定の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] （電池包材用接着剤組成物）

本発明の電池包材用接着剤組成物（以下、単に「本発明の接着剤組成物」ともいう。）は、酸変性ポリオレフィン、及び、架橋剤を含有し、接着剤組成物を架橋させてなる硬化物の動的粘弾性測定による１２０℃における貯蔵

弾性率が、２ＭＰａ以上である。

[0011] ラミネート型電池に使用される一般的な電池包材（「電池用包装材料」ともいう。）は、例えば、アルミニウム箔等の金属箔を中心にした３層構造であり、各層間に接着剤が使用される。３層とは、ラミネート電池形成後に電池の外側になる支持層、アルミニウム箔やステンレス箔等の金属箔から形成され水分の浸透などを妨げるバリア層、バリア層が電極や電解液に接触しないようにすることと、外周部を熱融着して貼り合わせることを目的としたシーラント層のことで、それぞれの層を２層以上で形成することも行われている。

このうち、支持層はポリアミド製やポリエステル製のフィルムが使用され、電解液に接することもないため、接着剤による金属箔との接着は比較的容易である。

一方、電解液と接するシーラント層と金属箔との接着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や酸変性スチレン系エラストマー、ポリヒドロキシポリエステルとイソシアネート架橋剤で架橋するポリウレタンなどが用いられるが、シーラント層として広く使用されているポリプロピレンフィルムなどのオレフィン系フィルムは、極性が低く耐薬品性に優れるため、電解液に接しても良好な耐久性を有するが、その優れた性質ゆえに難接着性材料としても知られており、使用される接着剤の特性向上が求められている。

[0012] ラミネート型二次電池は、充放電に伴う発熱や外部からの熱によって温度が上昇すると、電池包材の熱融着部分や接着剤の強度が低下し、電池の破裂から火災につながる恐れがあった。従来モバイル用途などの小型二次電池は、比較的放熱しやすく温度が上昇しにくかったが、モバイル機器の大型化、高機能化などに伴って電池容量やサイズが大型化する傾向があり、従来の電池包材では耐熱性が不足することが危惧されている。また、電気自動車のように、より大型の二次電池を使用する場合、ラミネート型電池は円筒型など金属缶で外装した電池に比べて、体積当たりの電池容量が大きいメリットが

あり、放熱性の面でも有利であると言われるが、大型化による温度上昇に対しては、電池包材に用いる材料の耐熱性不足を克服する必要がある。

また、従来、シーラント層と言われるポリオレフィン層とアルミニウム箔を強固に接着する目的で、接着層に酸変性ポリオレフィンを用いることが広く行われている。このポリオレフィン層とアルミニウム箔との積層体を製造する代表的な工程としては、酸変性していないポリオレフィンと酸変性ポリオレフィンをそれぞれ溶融させてダイスから押し出し、酸変性ポリオレフィン層がアルミニウム箔側になるように重ねながら圧着するヒートラミネート工法、あるいは、酸変性ポリオレフィンと必要であれば架橋剤を溶剤に溶解した接着剤溶液をアルミニウム箔又はシーラント層用フィルムに塗布、乾燥後、アルミニウム箔とポリオレフィンフィルムを貼り合わせるドライラミネート工法が挙げられる。

[0013] 本発明者らが鋭意検討した結果、上記構成をとることにより、高温雰囲気下における接着力に優れる電池包材用接着剤組成物を提供することができることを見出した。

これによる優れた効果の作用機構は明確ではないが、以下のように推定している。

酸変性ポリオレフィン、及び、架橋剤を含有し、接着剤組成物を架橋させてなる硬化物の動的粘弾性測定による１２０℃における貯蔵弾性率が、２ＭＰａ以上であることで、硬化後の耐熱性に優れるとともに、高温雰囲気下における剥離強度の低下を抑制することができ、高温雰囲気下における接着力に優れる電池包材用接着剤組成物が得られる。

[0014] なお、本発明においては、「酸変性ポリオレフィン」を「酸変性ポリオレフィン（Ａ）」又は「（Ａ）成分」という。

また、本発明においては、後述する「脂環構造を有する炭化水素のイソシアネート化合物及び／又はその誘導体（Ｂ）」等を、「（Ｂ）成分」等ともいう。

以下、（Ａ）成分、架橋剤（後述する（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を含む。

）、有機溶剤、その他成分、電池包材用接着剤組成物、電池包材用接着剤組成物の製造方法、電池包材用熱融着性部材、電池包材用熱融着性部材の製造方法、並びに、用途等について説明する。

なお、本明細書においては、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を（メタ）アクリル酸と表す。

[0015] 本発明の電池包材用接着剤組成物は、接着剤組成物を架橋させてなる硬化物の動的粘弾性測定による１２０℃における貯蔵弾性率が、２ＭＰａ以上であり、高温雰囲気下における接着力の観点から、２．５ＭＰａ以上であることが好ましく、３．０ＭＰａ以上であることがより好ましく、３．５ＭＰａ以上であることが特に好ましい。また、上限は、高温雰囲気下における接着力の観点から、２０ＭＰａ以下であることが好ましく、１０ＭＰａ以下であることがより好ましい。

[0016] 接着剤組成物を架橋させてなる硬化物の動的粘弾性測定による１２０℃における貯蔵弾性率の測定方法は、以下の方法により行うものとする。

架橋剤を配合した接着剤組成物をポリエチレン製のカップに、乾燥後に厚さが約０．５ｍｍ程度になるように流し込み、自然乾燥させた後に４０℃のオーブンに５日間放置して架橋反応を進め、粘弾性測定用テストピースとする。

得られた粘弾性測定用テストピースを、（ＤＭＳ６１００型、セイコーインスツルメンツ（株）製）を用い、２℃／分の昇温条件で－２０℃から１３０℃までの温度範囲における貯蔵弾性率を測定する。

また、後述するガラス転移温度の測定、及び、ゴム状平坦領域の確認についても、前記貯蔵弾性率の測定方法と同様な方法により行うものとする。

[0017] 本発明の電池包材用接着剤組成物は、前記接着剤組成物を架橋させてなる硬化物のガラス転移温度が、高温雰囲気下における接着力の観点から、１２０℃未満であることが好ましく、１１０℃以下であることがより好ましく、１００℃以下であることが特に好ましい。

また、本発明の電池包材用接着剤組成物は、高温雰囲気下における接着力

の観点から、前記接着剤組成物を架橋させてなる硬化物の動的粘弾性測定において、貯蔵弾性率曲線が、１２０℃にてゴム状平坦領域を示していることが好ましく、前記貯蔵弾性率曲線が、１１５℃以上１２０℃以下の領域にて少なくともゴム状平坦領域を示していることがより好ましく、前記貯蔵弾性率曲線が、１１０℃以上１２０℃以下の領域にて少なくともゴム状平坦領域を示していることが特に好ましい。

なお、貯蔵弾性率曲線においては、ガラス転移温度Ｔｇまでの温度域はガラス領域と呼ばれる。この領域では温度上昇に伴って貯蔵弾性率は緩やかに降下する。

ガラス転移温度Ｔｇに近づくと温度上昇に伴って貯蔵弾性率が大きく低下する温度域がある。この温度域はガラス－ゴム転移領域と呼ばれる。

その後、温度を上げても貯蔵弾性率が大きく変化しない温度域がある。この温度域はゴム状平坦領域と呼ばれる。ゴム状平坦領域では、重合体の分子鎖は動くが、完全には溶融しない領域である。

前記ゴム状平坦領域は、例えば、ガラス転移温度よりも高い温度領域において、貯蔵弾性率の変化量が、０．１ＭＰａ／℃以下である領域であることが好ましい。

[0018] １．（Ａ）成分

（Ａ）成分は、酸変性ポリオレフィンであり、酸無水物基及び酸性基を有していてもよい。

また、（Ａ）成分は、酸無水物基を有することが好ましい。

更に、（Ａ）成分は、前記酸変性ポリオレフィンが、ポリオレフィンに不飽和カルボン酸無水物をグラフト反応して酸無水物基を導入したものであることが好ましい。

[0019] （Ａ）成分としては、酸無水物基含有モノマー、又は酸性基含有モノマー及び酸無水物基含有モノマーで変性されたポリオレフィンが、常温剥離強度と高温剥離強度が高い点で好ましい。

[0020] （Ａ）成分のポリオレフィンを構成する単量体単位を形成する単量体の具

体例としては、エチレン、プロピレン、並びに、１－ブテン、イソブチレン、１－ペンテン、１－ヘキセン及び１－オクテン等のα－オレフィンが挙げられる。なお、本発明において、「α－オレフィン」は、特に断りのない限り、炭素数４以上のα－オレフィンを表す。

前記単量体としては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、及び、１－ヘキセンよりなる群から選ばれた少なくとも１種の単量体が好ましい。これらの中でも、結晶性ポリエチレン、ポリプロピレン等の難接着性非極性ポリオレフィン樹脂を被着体とする場合は、高温剥離強度及び耐電解液性を向上できる点で、エチレン、プロピレン及び１－ブテンよりなる群から選ばれた少なくとも１種の単量体がより好ましい。

[0021] （Ａ）成分の原料となる好ましいポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレンとエチレンのランダム共重合体、プロピレンとエチレンのブロック共重合体、エチレンとα－オレフィンのランダム共重合体、エチレンとα－オレフィンのブロック共重合体、プロピレンとα－オレフィンのランダム共重合体、プロピレンとα－オレフィンのブロック共重合体等が挙げられる。α－オレフィンとしては、１－ブテン、イソブチレン、１－ヘキセン及び１－オクテン等が挙げられる。

[0022] これらの中でも、結晶性ポリエチレン、ポリプロピレン等の難接着性非極性ポリオレフィン樹脂を被着体とする場合は、高温剥離強度及び耐電解液性を向上できる点で、プロピレン－エチレン共重合体、プロピレン－１－ブテン共重合体及びプロピレン－エチレン－１－ブテン共重合体等のポリプロピレン系重合体がさらに好ましく、プロピレン－１－ブテン共重合体が特に好ましい。また、ポリオレフィンにおけるプロピレン単位が５０重量％以上であることが特に好ましい。

また、本発明の接着剤組成物においては、ポリオレフィン（Ａ）における１－ブテンからなる単量体単位の含有量が、剥離強度、及び、高温剥離強度の観点から、ポリオレフィン（Ａ）を構成する全単量体単位に対し、５モル％～４０モル％であることが好ましく、１０モル％～３０モル％であること

がより好ましい。

[0023] 酸性基の具体例としては、カルボン酸基、スルホン酸基及びリン酸基等が挙げられ、これらの中でも、変性が容易である点で、カルボン酸基が好ましい。

[0024] 酸無水物基の具体例としては、カルボン酸無水物基、スルホン酸無水物基及びリン酸無水物基等が挙げられ、これらの中でも、原料の入手が容易であり、変性が容易である点で、カルボン酸無水物基が好ましい。

[0025] 変性の方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、溶融混練又は有機溶剤中で、有機過酸化物や脂肪族アゾ化合物等の公知のラジカル重合開始剤の存在下で、酸無水物基含有モノマー、又は酸性基含有モノマー及び酸無水物基含有モノマーをポリオレフィンに付加反応させるグラフト変性が挙げられる。また、酸無水物基含有モノマー、又は酸性基含有モノマー及び酸無水物基含有モノマーとオレフィン類とを共重合する方法等が挙げられる。

[0026] （Ａ）成分は、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良く、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、接着剤組成物を溶液にした時の安定性を向上できる点で、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。

[0027] （Ａ）成分中の酸性基含有モノマー、酸無水物基含有モノマー及び（メタ）アクリル酸長鎖アルキルエステルのグラフト量を向上させるために、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物を用いることが好ましく、反応助剤及び樹脂安定性の調整のための安定剤を使用することができる。

[0028] 反応助剤の具体例としては、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、α－メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ヘキサジエン及びジシ

クロペンタジエン等が挙げられる。

[0029] 安定剤の具体例としてはヒドロキノン、ベンゾキノン及びニトロソフェニルヒドロキシ化合物等が挙げられる。

[0030] 1－1．酸性基含有モノマー

（Ａ）成分の原料となる酸性基含有モノマーとしては、エチレン性二重結合及びカルボン酸基等とを、同一分子内に持つ化合物であり、各種の不飽和モノカルボン酸化合物及び不飽和ジカルボン酸化合物及び不飽和トリカルボン酸化合物等が挙げられる。

[0031] 不飽和モノカルボン酸化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びイソクロトン酸等が挙げられる。

[0032] 不飽和ジカルボン酸化合物の具体例としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ナジック酸及びエンディック酸等が挙げられる。

[0033] 不飽和トリカルボン酸化合物としては、アコニット酸等が挙げられる。

[0034] 酸性基含有モノマーとしては、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化合物及び不飽和トリカルボン酸化合物が好ましく、イタコン酸、マレイン酸及びアコニット酸が特に好ましい。

[0035] これらの酸性基含有モノマーは、１種のみを使用しても、２種以上を併用しても良い。

[0036] 変性に用いた酸性基含有モノマーの一部が未反応である場合は、接着力への悪影響を抑制するため、加熱留去、再沈殿精製等の公知の方法により、未反応の酸性基含有モノマーを除去したものを、（Ａ）成分として用いることが好ましい。

[0037] （Ａ）成分が酸性基含有モノマーでグラフト変性されたポリオレフィンの場合には、そのグラフト量は、０．１０重量％～３０重量％であることが好ましい。接着剤組成物の溶剤に対

する溶解性や、金属被着体等の材料に対する接着性を保つことができる点で、０．１０重量％以上が好ましく、０．５０重量％以上がより好ましい。また、十分な接着性を得ることができる点で、３０重量％以下が好ましく、２０重量％以下がより好ましく、１０重量％以下が特に好ましい。

[0038] 酸性基含有モノマーのグラフト量は、公知の方法で測定することができる。例えば、アルカリ滴定法、フーリエ変換赤外分光法又は核磁気共鳴分光（ＮＭＲ）法によって求めることができる。

[0039] 1－2．酸無水物基含有モノマー

（Ａ）成分の原料となる酸無水物基含有モノマーとしては、エチレン性二重結合及びカルボン酸無水物基等とを、同一分子内に持つ化合物であり、前記不飽和モノカルボン酸化合物の酸無水物、前記不飽和ジカルボン酸化合物の酸無水物及び前記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。

[0040] 不飽和モノカルボン酸化合物の酸無水物の具体例としては、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物、クロトン酸無水物及びイソクロトン酸無水物等が挙げられる。

[0041] 不飽和ジカルボン酸化合物の酸無水物の具体例としては、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が挙げられる。

[0042] 不飽和トリカルボン酸化合物の酸無水物の具体例としては、アコニット酸無水物等が挙げられる。

[0043] 酸無水物基含有モノマーとしては、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化合物の酸無水物及び不飽和トリカルボン酸化合物の酸無水物が挙げられる。

中でも、酸無水物基含有モノマーは、不飽和ジカルボン酸化合物の酸無水物が好ましく、イタコン酸無水物、及び／又は、マレイン酸無水物が特に好ましい。上記態様であると、酸変性ポリオレフィン中のフリーカルボン酸を少なくすることができ、それによって（Ａ）成分と架橋剤とを含む溶液にし

た時の可使時間が長くなるため好ましい。

[0044] これらの酸無水物基含有モノマーは、１種のみを使用しても、２種以上を併用しても良い。

[0045] 変性に用いた酸無水物基含有モノマーの一部が未反応である場合は、接着力への悪影響を抑制するため、加熱留去、再沈殿精製等の公知の方法により、未反応の酸無水物基含有モノマーを除去したものを、（Ａ）成分として用いることが好ましい。

[0046] （Ａ）成分が酸無水物基含有モノマーでグラフト変性されたポリオレフィンの場合には、そのグラフト量は、０．１０重量％～３０重量％であることが好ましい。接着剤組成物の溶剤に対する溶解性や、金属被着体等の材料に対する接着性を保つことができる点で、０．１０重量％以上が好ましく、０．５０重量％以上がより好ましい。また、十分な接着性を得ることができる点で、３０重量％以下が好ましく、２０重量％以下がより好ましく、１０重量％以下が特に好ましい。

[0047] 酸無水物基含有モノマーのグラフト量は、公知の方法で測定することができる。例えば、アルカリ滴定法或いはフーリエ変換赤外分光法によって求めることができる。

[0048] 本発明の接着剤組成物において、ポリオレフィン（Ａ）における前記酸無水物基の無水環の開環率は、液安定性、及び、高温雰囲気下における接着力の観点から、３０％以下であることが好ましく、２０％以下であることがより好ましく、１０％以下であることが特に好ましい。なお、前記開環率の下限値は、０％である。

また、本発明の接着剤組成物においては、ポリオレフィン（Ａ）における前記酸無水物基の無水環の開環率は、接着力の観点から、０％を超えることが好ましく、１％以上であることがより好ましい。

[0049] ポリオレフィン（Ａ）における酸無水物基の無水環の開環率は、以下の方法により測定するものとする。

カルボキシ基やその無水物の定量は、赤外吸収（ＩＲ）スペクトル、ＮＭ

Ｒ（核磁気共鳴法）、滴定などの方法で測定できる。ＮＭＲではポリマー主鎖に比べてグラフトされた酸が少ないため、誤差が大きく、酸無水物環と開環したものの比較もしにくい。滴定法は滴定中にポリマーが析出して誤差が大きい。このため、赤外吸収スペクトルによる分析が好ましい。

測定した赤外吸収スペクトルの中から、酸無水物基に由来する吸収ピークの高さを、酸無水物基や水分の影響を受けない吸収ピークを基準として規格化し、規格化した酸無水物基の高さを比較して開環率を見積もることができる。

変性ポリマーを１３０℃～１５０℃で２時間以上真空乾燥してカルボキシ基の赤外吸収ピークが観測できない状態とし、その状態の赤外吸収スペクトルを閉環率１００％のスペクトルとする。閉環率１００％のスペクトルと、開環率を測定するために測定した赤外吸収スペクトルの中から、酸無水物基とカルボキシ基に由来する吸収ピークの高さを、酸無水物基や水分の影響を受けない吸収ピークを基準として規格化し、規格化した酸無水物基とカルボキシ基のピーク高さを比較して開環率を見積もることができる。

[0050] 酸無水物基の無水環が開環した（Ａ）成分を得る方法としては、（Ａ）成分の製造時に開環させる方法や、（Ａ）成分の製造後に酸無水物基の無水環を加水分解等により開環させる方法がある。

製造時に開環させる方法としては、無水環が開環した酸無水物基含有モノマーを用いて変性する方法や、酸無水物基含有モノマーと併せて、水、アルコールや、アミン化合物等を添加する方法や、製造後に空気中に曝して養生させる方法がある。

酸無水物基を加水分解等により開環させる方法としては、（Ａ）成分を溶剤に溶解した後、所定量の水、アルコールやアミン化合物を添加して加熱する方法や、（Ａ）成分を、加湿条件下に長期間曝してから溶解する方法等がある。定量的に酸無水物基を開環させる方法としては、所定量の水、アルコールや、アミン化合物等を添加して加熱する方法が好ましい。

[0051] 1－3. （メタ）アクリル酸長鎖アルキルエステル

（Ａ）成分の原料となる（メタ）アクリル酸長鎖アルキルエステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸トリデシル及び（メタ）アクリル酸ステアリル等が挙げられ、難接着性非極性ポリオレフィン樹脂を被着体とする場合の接着性を大幅に向上できる点で、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル及び（メタ）アクリル酸トリデシルが好ましい。

[0052] （Ａ）成分中の前記（メタ）アクリル酸長鎖アルキルエステルのグラフト量は、０．１０重量％～２０重量％であることが好ましい。（Ａ）成分の溶剤に対する溶解性、他樹脂との相溶性、及び接着性を良好に保持することができる点で、０．１０重量％以上が好ましい。また、接着性を良好に保持することができる点で、２０重量％以下が好ましく、１０重量％以下がより好ましく、５．０重量％以下が特に好ましい。

[0053] 前記（メタ）アクリル酸長鎖アルキルエステルのグラフト量は、公知の方法で測定することができる。例えば、フーリエ変換赤外分光法又は^{1}Ｈ－ＮＭＲ法によって求めることができる。

[0054] 本発明では、目的に応じて、本発明の特性を損なわない範囲で、酸性基含有モノマー、酸無水物基含有モノマー及び（メタ）アクリル酸長鎖アルキルエステル以外のモノマー（以下、「他のモノマー」という。）を併用することができる。

[0055] 他のモノマーの具体例としては、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸グリシジル及びイソシアネート含有（メタ）アクリル酸等の（メタ）アクリル酸長鎖アルキルエステル以外の（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、シクロヘキシルビニルエーテル、ジシクロペンタジエン等のオレフィン類と共重合可能な不飽和モノマー等が挙げられる。

[0056] 他のモノマーを併用することで、接着性及び溶剤に対する溶解性、並びに酸性基含有モノマー、酸無水物基含有モノマー及び（メタ）アクリル酸長鎖アルキルエステルのグラフト量を、さらに向上することができる。なお、他

のモノマーの使用量は、酸性基含有モノマー、酸無水物基含有モノマー及び（メタ）アクリル酸長鎖アルキルエステルのグラフト量の合計を超えないことが好ましい。

[0057] （Ａ）成分としては、目的に応じて、本発明の特性を損なわない範囲で、酸性基及び／又は酸無水物基、並びにエチレン性不飽和基を有するポリオレフィンであってもよい。

（Ａ）成分にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、例えば、酸性基及び／又は酸無水物基に対して、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有エチレン性不飽和単量体、及び（メタ）アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体を付加させる方法等が挙げられる。

[0058] （Ａ）成分の重量平均分子量は、１５，０００～２００，０００が好ましい。常温剥離強度及び耐電解液性を向上できる点で、１５，０００以上が好ましく、３０，０００以上がより好ましく、４０，０００以上が特に好ましい。また、接着剤組成物中の有機溶剤への溶解性を向上できる点で、２００，０００以下が好ましく、１５０，０００以下がより好ましい。

[0059] 本発明において、重量平均分子量とは、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。

[0060] （Ａ）成分の融点としては、５０℃～１１０℃が好ましい。十分な剥離強度を得ることができる点で、５０℃以上が好ましく、６０℃以上がより好ましい。また、溶剤への溶解性、及び、低温保管時におけるポリマーの結晶化による組成物の流動性の低下を抑制する点で、１１０℃以下が好ましく、１００℃以下がより好ましい。

[0061] （Ａ）成分のメルトフローレートとしては、塗工性、及び、高温剥離強度の観点から、５０ｇ／１０ｍｉｎ～１，０００ｇ／１０ｍｉｎ（１９０℃／２．１７ｋｇ）であることが好ましく、１００ｇ／１０ｍｉｎ～８００ｇ／１０ｍｉｎ（１９０℃／２．１７ｋｇ）であることがより好ましい。

なお、本発明におけるメルトフローレートは、（株）東洋精機製作所製メ

ルトインデクサＧ－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するものとする。

[0062] 本発明における（Ａ）成分の酸価は、酸無水物環が開環して全てカルボキシ基になったものの酸価とし、高温雰囲気下における接着力、及び、接着剤組成物の液安定性の観点から、１０ｍｇＫＯＨ／ｇ～８０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ～５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましい。

[0063] 本発明における酸価は、後述の通り、中和滴定または赤外吸収スペクトルにより測定することができる。

[0064] 本発明の接着剤組成物としては、（Ａ）成分は、１種のみを使用しても、２種以上を併用しても良い。

[0065] （Ａ）成分の含有量としては、高温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重量％～９９重量％であることが好ましく、６０量％～９５重量％であることがより好ましく、７０重量％～９０重量％であることが特に好ましい。

[0066] ２．架橋剤

本発明の接着剤組成物は、架橋剤を含む。

架橋剤としては、（Ａ）成分中の酸基又は酸無水物基と少なくとも反応して架橋することができる架橋剤であればよく、公知の架橋剤を用いることができる。

架橋剤としては、例えば、多官能イソシアネート化合物、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が挙げられる。

なお、溶液の粘度調整、硬化物の弾性率や伸びを調整するなどの目的で、これらの単官能化合物を併用することもできる。

中でも、架橋剤は、硬化性、及び、高温雰囲気下における接着力の観点から、多官能イソシアネート化合物を含むことが好ましい。

多官能イソシアネート化合物としては、脂肪族環構造を有するイソシアネ

ート化合物及び／又はその誘導体（Ｂ）や、脂肪族環構造を有しない脂肪族イソシアネート化合物及び／又はその誘導体（Ｃ）を好ましく使用することができる。

中でも、架橋剤は、硬化性、及び、高温雰囲気下における接着力の観点から、脂肪族環構造を有するイソシアネート化合物及び／又はその誘導体（Ｂ）と、脂肪族環構造を有しない脂肪族イソシアネート化合物及び／又はその誘導体（Ｃ）とを含むことが好ましい。

（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分以外の多官能イソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレ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又はアダクト体などが挙げられる。

[0067] （Ｂ）成分は、（Ａ）成分との相溶性が良いため、硬化物の架橋密度を上げる作用が高く高温剥離強度を向上させると共に電解液等による接着剤組成物の膨潤を低減させる効果があり、（Ｃ）成分は、被着体への密着性を向上させる効果がある。

[0068] 2－1．（Ｂ）成分

（Ｂ）成分は、脂環構造を有するイソシアネート化合物（以下、「（ｂ）成分」という。）及び／又はその誘導体である。

[0069] （ｂ）成分の具体例としては、水添キシリレンジイソシアネート（構造異性体である１，２－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン及び１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、並びにこれらの立体異性体を含む）、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアナート）及びその構造異性体（２，２’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアナート）及び２，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアナート））、並びにこれらの立体異性体、ノルボルナンジメチルイソシアネート、並びにイソホロンジイソシアネート（異性体を含む）等が挙げられる。

[0070] （ｂ）成分としては、高温剥離強度を向上させる効果が高い点で、脂環構

造を少なくとも１個以上有するジイソシアネート化合物が好ましく、これらの中でも、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、並びに、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアナート）及びその異性体が特に好ましい。

[0071] （ｂ）成分の誘導体としては、イソシアヌレート結合、ビュレット結合、ウレタン結合及び／又はアロファネート結合を含む化合物が好ましく、イソシアヌレート結合を含む化合物が特に好ましい。

[0072] （ｂ）成分の誘導体としては、尿素結合及び／又はウレトジオン結合を有していても良い。

[0073] （ｂ）成分としては、市販品を用いることができる。

脂環構造を有するイソシアネート化合物としては、ＨＭＤＩ（万華化学ジャパン（株）製）、デスモジュールW（住化コベストロウレタン（株）製）、フォルティモ（三井化学（株）製）、タケネート６００（三井化学（株）製）、コスモネートＮＢＤＩ（三井化学（株）製）、ＩＰＤＩ（Ｂｅｙｏｎｄ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ　Ｌｉｍｉｔｅｄ製）が挙げられる。

イソシアヌレート結合を有する化合物の市販品としては、デスモジュールＺ４４７０ＢＡ（住化コベストロウレタン（株）製）、タケネートＤ１２７Ｎ（三井化学（株）製）、及びデュラネートＴ４９００－７０Ｂ（旭化成（株）製）等が挙げられる。

アロファネート結合を有する化合物の市販品としては、デスモジュールＸＰ２５６５（住化コベストロウレタン（株）製）等が挙げられる。

ウレタン結合を有する化合物の市販品としては、イソホロンジイソシアネートのトリメチロールプロパンとのアダクト体であるタケネートＤ－１４０Ｎ（三井化学（株）製）、イソホロンジイソシアネートとヒドロキシエチルアクリレートとのモノアダクト体であるＶＥＳＴＡＮＡＴ　ＥＰ－ＤＣ１２４１（エボニックジャパン（株）製）等が挙げられる。

[0074] ２－２．（Ｃ）成分

（Ｃ）成分は、脂環構造を有しない脂肪族イソシアネート化合物（以下、

「（ｃ）成分」という。）及び／又はその誘導体である。

（ｃ）成分としては、接着剤組成物の室温での剥離強度を向上させる効果が高い点で、炭素数が４～１８の直鎖状アルキル基を有するものが好ましい。

（ｃ）成分の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート及びテトラメチレンジイソシアネート等が挙げられ、（ｃ）成分としては、被着体への密着性を向上させる効果が高い点で、ヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。

[0075] （ｃ）成分の誘導体としては、イソシアヌレート結合、ビュレット結合、ウレタン結合及び／又はアロファネート結合を含む化合物が好ましく、被着体への密着性を向上させる効果が高く、常温剥離強度及び耐電解液性を向上できる点で、イソシアヌレート結合を含む化合物が特に好ましい。

[0076] （ｃ）成分の誘導体としては、尿素結合及び／又はウレトジオン結合を有していても良い。

[0077] （ｃ）成分の誘導体としては、市販品を用いることができる。

イソシアヌレート結合を有する化合物の市販品としては、デュラネートＴＰＡ－１００（旭化成（株）製）、デュラネートＭＦＡ－７５Ｂ（旭化成（株）製）、デュラネートＴＵＬ－１００（旭化成（株）製）、デュラネートＴＳＡ－１００（旭化成（株）製）、コロネートＨＸ（東ソー（株）製）、及びタケネートＤ－１７０Ｎ（三井化学（株）製）等が挙げられる。

ビュレット結合を有する化合物の市販品としては、デュラネート２４Ａ－１００（旭化成（株）製）、デュラネート２１Ｓ－７５Ｅ（旭化成（株）製）及びタケネートＤ－１６５ＮＮ（三井化学（株）製）、及びデスモジュールＮ３２００（住化コベストロウレタン（株）製）等が挙げられる。

ウレタン結合を有する化合物の市販品としては、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとのアダクト体であるデュラネートＰ３０１－７５Ｅ（旭化成（株）製）及びスミジュールＨＴ（住化コベストロウレタン（株）製）等が挙げられる。

アロファネート結合を有する化合物の市販品としては、デスモジュールＸ

Ｐ２５８０（住化コベストロウレタン（株）製）等が挙げられる。

[0078] 本発明の接着剤組成物における（Ａ）成分と、イソシアネート化合物との重量割合は、特に限定されないが、前記酸変性ポリオレフィンの酸価に対する前記多官能イソシアネート化合物におけるイソシアネート基の量は、初期接着力、及び、高温雰囲気下における接着力の観点から、（Ａ）成分の酸価から求められるカルボキシ基１モル当量に対し、０．０１モル当量～１２．０モル当量が好ましく、０．５モル当量～１０モル当量がより好ましく、１モル当量～６モル当量が特に好ましい。

[0079] 本発明の接着剤組成物における（Ｂ）成分と（Ｃ）成分との含有量の割合は、（Ｂ）成分と（Ｃ）成分の合計量を１００重量％とした場合、（Ｂ）成分が１０重量％～１００重量％、（Ｃ）成分が０重量％～９０重量％が好ましい。硬化物の架橋密度をあげる作用が高く高温剥離強度を向上できる点で、（Ｂ）成分は２０重量％～９０重量％がより好ましく、３０重量％～９０重量％が特に好ましい。また、被着体への密着性を向上できる点で、（Ｃ）成分は１０重量％～８０重量％がより好ましく、１０重量％～７０重量％が特に好ましい。

[0080] 本発明の接着剤組成物としては、架橋剤は、１種のみを使用しても、２種以上を併用しても良い。

架橋剤の含有量としては、常温（２５℃）雰囲気下における接着力、及び、高温雰囲気下における接着力の観点から、（Ａ）成分及び架橋剤の合計量１００重量部に対して、１重量部～６０重量部であることが好ましく、１０重量部～６０重量部であることがより好ましく、１５重量部～５０重量部であることが特に好ましい。

また、本発明の接着剤組成物に含まれる架橋剤の架橋性基のモル数／（Ａ）成分のカルボキシ基のモル数（酸無水物基１モル当量はカルボキシ基２モル当量として扱う。）の値が、常温雰囲気下における接着力、及び、高温雰囲気下における接着力の観点から、０．１～１０であることが好ましく、０．５～６であることがより好ましく、１～６であることが特に好ましい。

[0081] ３．有機溶剤

本発明の接着剤組成物は、有機溶剤を含有することが好ましい。有機溶剤は、例えば、（Ａ）成分を溶解する目的で配合する。

[0082] 有機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。

[0083] 本発明の接着剤組成物としては、有機溶剤は、１種のみを使用しても、２種以上を併用しても良い。

[0084] 有機溶剤としては、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であることが好ましく、特に芳香族系または脂環族系有機溶剤と、エステル系又はケトン系有機溶剤の混合溶剤を用いることが好ましい。

[0085] 本発明の接着剤組成物において、有機溶剤と（Ａ）成分との重量割合は、特に限定されず、この重量割合は、有機溶剤及び（Ａ）成分の種類等により設定することができる。また、塗布装置に対する適性を考慮して、粘度や固形分濃度を調整する目的でもその重量割合を設定することができる。

[0086] （Ａ）成分の含有量は、有機溶剤及び（Ａ）成分の合計を１００重量％とした場合に、好ましくは５重量％～２５重量％、特に好ましくは１０重量％～２０重量％である。このような含有量であれば、接着剤組成物を被着体に塗布し易く、作業性に優れる。

[0087] ４．その他成分

本発明の接着剤組成物は、有機溶剤、（Ａ）成分、並びに、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を含む架橋剤を含有するものであるが、目的に応じて種々の成

分を配合することができる。

[0088] その他成分としては、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、滑剤及び充填剤等が挙げられる。

なお、その他の成分は、例示した化合物の１種のみを使用しても良く、２種以上を併用しても良い。

[0089] 4－1．硬化触媒

硬化触媒は、（Ａ）成分と、イソシアネート化合物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。

[0090] 本発明の接着剤組成物は、硬化の容易性や接着性能の点から、硬化触媒をさらに含有することが好ましく、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、錯塩及び有機金属化合物等が好ましい。

[0091] 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。

[0092] 金属のカルボン酸塩、及び、錯塩としては、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。有機金属化合物としては、金属原子と炭素原子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化合物がより好ましい。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（II）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、及び／又は、ジオクチルスズオキシドがより好ましい。

[0093] 硬化触媒としては、第３級アミンと、金属のカルボン酸塩、錯塩又は有機金属化合物とを併用することもできる。

[0094] 硬化触媒の含有割合は、（Ａ）～（Ｃ）成分の合計量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、硬化剤配合後の可使時間を確保できる。

[0095] ６．接着剤組成物

本発明の接着剤組成物は、（Ａ）成分、及び、架橋剤を含有し、好ましくは有機溶剤、（Ａ）成分、並びに、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を含む架橋剤、より好ましくはさらに硬化触媒を含有するものである。

[0096] 本発明の接着剤組成物の２５℃における粘度としては、１０～５，０００ｍＰａ・ｓが好ましい。塗工性に優れる点で、１０ｍＰａ・ｓ以上が好ましい。また、レベリング性に優れる点で、５，０００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、１，０００ｍＰａ・ｓ以下がより好ましい。

[0097] 本発明の接着剤組成物は、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。接着剤層は、常温剥離強度及び高温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、リチウムイオン電池用包装材料として好ましく用いることができる。

[0098] 本発明の接着剤組成物において、アルミニウム箔とポリオレフィンとを前記接着剤組成物により接着してなる試験片の１２０℃における剥離強度は、高温雰囲気下における接着力の観点から、４Ｎ／１５ｍｍ以上であることが好ましく、４．５Ｎ／１５ｍｍ以上であることがより好ましく、４．５Ｎ／１５ｍｍ以上１０Ｎ／１５ｍｍ以下であることが特に好ましい。

[0099] アルミニウム箔とポリプロピレンとを前記接着剤組成物により接着してなる試験片の１２０℃における剥離強度の測定方法は、以下の方法により測定するものとする。

接着剤組成物をアプリケーターバーを使って、クロメート処理が施された、厚さ４０μｍ、幅１０ｃｍ、長さ２０ｃｍのアルミニウム箔のクロメート処理面に乾燥後の接着剤厚さが約２μｍになるように塗布し、８０℃のオーブン内で１分間乾燥させる。

片面にコロナ放電処理を施した無延伸ポリプロピレンフィルムのコロナ放電処理面をアルミニウム箔の接着剤塗布面に重ね合わせ、ロール温度８０℃の熱ラミネータで圧着後、４０℃のオーブンに５日間放置して架橋反応を進め、１５ｍｍ幅に切り出して剥離試験用テストピースとする。

得られた剥離試験用テストピースを用い、クロスヘッド速度１００ｍｍ／分でＴ剥離試験によりアルミニウム箔とポリプロピレンフィルムとの剥離強度を測定する。測定温度は、適宜選択すればよいが、例えば、１２０℃で行う。

[0100] ７．接着剤組成物の製造方法

本発明の接着剤組成物は、公知の方法で製造できる。

[0101] 具体的には、（Ａ）成分を有機溶剤に溶解させてなる溶液と、イソシアネート化合物を除く他の成分とを混合した後、得られた混合物と、イソシアネート化合物とを混合する方法である。混合時の温度は、好ましくは４０℃以下、より好ましくは１０℃～３０℃である。

また、例えば、イソシアネート化合物と硬化触媒とを混合し、（Ａ）成分、有機溶剤、及び、他の成分と混合して調製してもよい。

[0102] ８．電池包材用熱融着性部材

本発明の電池包材用熱融着性部材は、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。

本発明の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。

[0103] 本発明の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、フィルム状及びシート状等が挙げられる。

[0104] 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。さらに、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。

[0105] 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。

[0106] 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１０μｍ～２００μｍ、より好ましくは２０μｍ～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。

[0107] 上記の接着剤層は、本発明の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１μｍ～２０μｍ、特に好ましくは２μｍ～１０μｍである。接着剤層の厚さが１μｍ～２０μｍ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。

[0108] 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２０μｍ～１００μｍ、より好ましくは２０μｍ～８０μｍ、さらに好ましくは３０μｍ～６０μｍである。

[0109] 本発明の熱融着性部材が、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、樹脂層と金属層と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との間に設けられる接着剤層と同一であっても、異なってい

てもよい。他の層の厚さは、特に限定されず、好ましくは５μｍ～６０μｍ、より好ましくは１０μｍ～５０μｍである。

[0110] 本発明の接着剤組成物を用いた熱融着性部材は、常温剥離強度及び高温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。

[0111] 二次電池包材、好ましくはリチウムイオン電池包材に用いた場合には、電池保管又は使用環境における温度変化、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において接着性等を保つことができる。

[0112] ９．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、金属製フィルム等の表面に塗布し、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。

[0113] 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、接着剤による金属箔の貼り合わせまたは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、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出成形する方法。

[0114] 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２０μｍ～１００μｍ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。さらに、複合フィルムを用いず、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。

[0115] 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、好ましくは１０μｍ～２００μｍ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１０μｍ～２００μｍであり、より好ましくは２０μｍ～１００μｍである。

[0116] 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℃～１３０℃である。

[0117] 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、加熱することなく、２つの部材を接着することができるが、本発明の熱融着性部材を製造する場合には、（Ａ）成分に基づく樹脂成分の融点並びに溶融粘度等を考慮した温度に加熱しながら、圧着等する方法等を適用することができる。加熱条件及び圧着条件としては、例えば、温度８０℃、圧力０．３ＭＰａ、圧着時間２秒である。

[0118] また、（Ａ）成分とイソシアネート化合物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４０℃、３日～７日程度加熱しても良いし、（Ａ）成分として酸性基及び／又は酸無水物基、並びにエチレン性不飽和基を有するポリオレフィンを使用し、エージング時間短縮のために紫外線及び電子線等の活性エネルギー線硬化と加熱を併用しても良い。

[0119] １０．用途

本発明の電池包材用熱融着性部材は、電池包材（電池用包装材料）として好適に用いることができ、例えば、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の二次電池包材が挙げられる。

また、本発明の熱融着性部材は、電気分野、自動車分野及びその他の産業分野の様々な工業用製品において使用することができる。

[0120] 電池包材以外の他の電気分野の用途例としては、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。

[0121] 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。

[0122] その他の産業分野の用途例としては、工業用包材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。

[0123] さらに、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。

[0124] これらの中でも、本発明の電池包材用熱融着性部材の用途としては、常温剥離強度及び高温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、二次電池包材が好ましく、リチウムイオン電池包材がより好ましい。

実施例

[0125] 以下に、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。

[0126] ＜メルトフローレート（ＭＦＲ）測定方法＞

（株）東洋精機製作所製メルトインデクサＧ－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。

[0127] ＜酸無水物環の開環率分析方法＞

ＩＲ１：二塩基酸部位の脱水閉環方法

無水マレイン酸をグラフト変性したポリマーを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％閉環したものとした。

[0128] ＩＲ３：赤外吸収スペクトル測定用サンプルの作製

前記ＩＲ１で得られた酸変性ポリオレフィンを少量取り出して厚さ１ｍｍのフッ素樹脂製シート２枚で挟み、１００℃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もられる傾向があり、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。

[0129] ＩＲ４：赤外吸収スペクトルの測定

上記フィルムサンプルをＦＴ－ＩＲ測定装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製Ｎｉｃｏｌｅｔ　ｉＳ５０）を用いて透過法で測定した。

[0130] ＜酸価の測定＞

ＡＣ１：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トミル（（株）東洋精機製作所製）に入れて、加熱撹拌し、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。

ＡＣ２：これを少量切り出して、前記ＩＲ３で述べた方法と同じように１００℃に加熱したホットプレスでフィルムを作製した。

ＡＣ３：４種のサンプルの透過ＩＲスペクトルから、１１６４ｃｍ$^{-1}$の吸収に対する１７８６ｃｍ$^{-1}$の吸光度比の検量線を作成した。

ＡＣ４：酸変性ポリオレフィンを前記ＩＲ１に示した方法で脱水閉環させ、同様に赤外吸収スペクトルを測定した。

ＡＣ５：ＡＣ４で測定したスペクトルから１１６４ｃｍ$^{-1}$の吸収に対する１７８６ｃｍ$^{-1}$の吸光度比を求め、ＡＣ３で作成した検量線と対比させて、酸価を測定した。

また、カルボキシ基の含有量（ＣＯＯＨ含有量）は、前記で求めた酸価より以下の式にて算出した。

ａ：酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）、ｂ：ＣＯＯＨ含有量（ｍｍｏｌ／ｇ）のとき、

ａ（ｍｇＫＯＨ／ｇ）／５６．１１（水酸化カリウムの式量）＝ｂ（ｍｏｌ／ｇ）

[0131] ＜合成例１＞

プロペンと１－ブテンとをプロペン比率７４ｍｏｌ％で共重合した、融点７５℃、荷重２．１７ｋｇで測定した２３０℃のＭＦＲが７ｇ／１０分のポリオレフィン（三井化学（株）製タフマーＸＭ７０７０）１，０００ｇ、無

水マレイン酸を１００ｇ、過酸化物（日油（株）製パーブチルＥ）６３ｇを量りとり、これらを撹拌混合したものを２軸押し出し機（（株）日本製鋼所製ＴＥＸ２５αIII）で加熱混練してポリオレフィンに無水マレイン酸をグラフト反応させ、酸変性ポリオレフィンを得た。押し出し機の条件は最高温度１５０℃、スクリュー回転数２００ｒｐｍ、押し出し速度１ｋｇ／ｈで行った。得られた酸変性ポリオレフィンの酸価は４１．１ｍｇＫＯＨ／ｇ（カルボキシ基含有量で０．７３ｍｍｏｌ／ｇ）、１９０℃、荷重２．１７ｋｇで測定したメルトフローレートは９１ｇ／１０分であった。

[0132] ＜合成例２～７及び１０＞

表１に記載の条件で合成例１と同様にして酸変性ポリオレフィンを得た。なお、合成例５～７で使用したポリオレフィンはプロペンと１－ブテンとをプロペン比率８５ｍｏｌ％で共重合した、融点９８℃、荷重２．１７ｋｇで測定した２３０℃のＭＦＲが７ｇ／１０分のポリオレフィン（三井化学（株）製タフマーＸＭ７０９０）を使用した。得られた酸変性ポリオレフィンの酸価とＭＦＲとを表１に記載した。

[0133] ＜合成例８及び９＞

合成例２又は３で得られた酸変性ポリオレフィンを以下の方法で再沈殿精製して得られたポリマーをそれぞれ合成例８又は９の酸変性ポリオレフィンとする。合成例２又は３で得られた酸変性ポリオレフィンを、それぞれ濃度１０％になるようにトルエンに加えて、８０℃の湯煎にかけて溶解させたものを少しずつトルエン溶液の１０倍量のアセトンに流し込んだ。得られた沈殿をろ別してアセトンで洗浄後、１５０℃で真空乾燥した。得られた酸変性ポリオレフィンの酸価とＭＦＲとを表１に記載した。

[0134]

[表1]

合成例	樹脂	過酸化物	配合(g)			最高設定温度(℃)	回転数(rpm)	押出速度(kg/hr)	酸価(mgKOH/g)	COOH含有量(mmol/g)	MFR(g/10分)
			樹脂	MAH	過酸化物						
合成例1	XM-7070	パーブチルE	1000	100	63	150	200	1.00	41.1	0.73	91
合成例2	XM-7070	パーブチルE	1000	50	31	150	200	1.00	25.8	0.46	59
合成例3	XM-7070	パーブチルE	1000	25	16	150	200	1.00	13.7	0.24	38
合成例4	XM-7070	パーブチルE	1000	100	63	150	200	1.10	41.5	0.74	91
合成例5	XM-7090	パーブチルE	1000	50	31	190	55	0.80	35.6	0.63	55
合成例6	XM-7090	パーブチルE	1000	50	63	190	200	1.00	24.4	0.43	109
合成例7	XM-7090	パーブチルE	1000	50	31	190	400	1.00	33.1	0.59	169
合成例8	合成例2を精製								15.1	0.27	46
合成例9	合成例3を精製								9.0	0.16	31
合成例10	XM7080	パーブチルE	1000	50	31	190	200	1.00	25.2	0.45	132

[0135] なお、表１に記載の略称は、以下の通りである。

ＭＡＨ：無水マレイン酸（日油（株）製クリスタルＭＡＮ）

[0136] （実施例１）

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とメチルエチルケトンの混合溶媒（混合比率８０：２０）８５ｇをガラス瓶に入れ、密栓して７０℃の湯煎にかけて均一になるまで溶解させたのちに、溶液を室温まで冷却した。ここにジブチルスズラウレートを０．００１５ｇ加えて撹拌混合し、ポリマー溶液を作製した。

ポリマー溶液に対し、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した架橋剤（旭化成（株）製デュラネートＴＰＡ－１００）を酸変性ポリオレフィン中の酸無水物環が全て開環した場合のカルボキシ基の量に対してイソシアネート基として１．５倍になるように添加し、撹拌混合した。この時の酸変性ポリオレフィンと架橋剤の合計量に対する架橋剤添加割合は１６．６重量％であった。

この溶液を、アプリケーターバーを使って、クロメート処理が施された、厚さ４０μｍ、幅１０ｃｍ、長さ２０ｃｍのアルミニウム箔のクロメート処理面に乾燥後の接着剤厚さが約２μｍになるように塗布し、８０℃のオーブン内で１分間乾燥させた。

片面にコロナ放電処理を施した無延伸ポリプロピレンフィルムのコロナ放電処理面をアルミニウム箔の接着剤塗布面に重ね合わせ、ロール温度８０℃の熱ラミネータで圧着後、４０℃のオーブンに５日間放置して架橋反応を進め、１５ｍｍ幅に切り出して剥離試験用テストピースとした。

これとは別に、架橋剤を配合した接着剤溶液をポリエチレン製のカップに、乾燥後に厚さが約０．５ｍｍ程度になるように流し込み、自然乾燥させた後に４０℃のオーブンに５日間放置して架橋反応を進め、粘弾性測定用テストピースとした。

[0137] （実施例２～１６）

表２にまとめた組成で、実施例１と同様にして剥離試験用テストピースと

粘弾性測定用テストピースとを作製した。

[0138] （比較例１～１０）

表３にまとめた組成で、実施例１と同様にして剥離試験用テストピースと粘弾性測定用テストピースとを作製した。

[0139] 得られた表２及び表３の接着剤組成物を使用し、後記する評価を行った。それらの結果を表２及び表３に示す。

[0140] ＜動的粘弾性測定方法＞

接着剤組成物の動的粘弾性を以下の方法で測定した。接着剤組成物をポリエチレン製の型に流し込んで自然乾燥させ、さらに４０℃で５日間養生して厚さ約０．５ｍｍのシートを作成し、これを幅約５ｍｍの短冊状に切り出して、接着剤硬化物の動的粘弾性測定に使用した。（株）日立ハイテクサイエンス製ＤＭＳ６１００を用い、昇温速度２０℃／分、振動数１Ｈｚで少なくとも－２０℃から１３０℃までの間を測定した。

また、代表例として実施例４及び比較例１０における貯蔵弾性率の測定結果を図３に示す。なお、図３における、縦軸のＥ’は貯蔵弾性率（Ｐａ）を表し、横軸のＴｅｍｐ．は温度（℃）を表し、「１．Ｅ＋０８」等はそれぞれ、「１×１０^{8}」等を表す。

また、１×１０^{6}Ｐａ＝１ＭＰａである。

[0141] ＜ガラス転移温度（Ｔｇ）の測定＞

前記動的粘弾性測定の貯蔵弾性率曲線において、ゴム状平坦部の貯蔵弾性率の接線、及び、ゴム状平坦部に向かい急激に弾性率が低下する領域の接線の交点の温度をガラス転移温度（Ｔｇ）とする。図４に、実施例１におけるガラス転移温度（Ｔｇ）の測定の一例を模式図としてします。なお、図４における、縦軸のＥ’は貯蔵弾性率（Ｐａ）を表し、横軸のＴｅｍｐ．は温度（℃）を表し、「１．Ｅ＋０６」等はそれぞれ、「１×１０^{6}」等を表す。

[0142] ＜接着力評価＞

－常温剥離強度－

前記剥離試験用テストピースを、測定温度２５℃にてＴ剥離試験（引張速

度１００ｍｍ／分）で測定した。それらの結果を表２に示す。

[0143] －高温剥離強度－

前記剥離試験用テストピースを、測定温度１２０℃にてＴ剥離試験（引張速度１００ｍｍ／分）で測定した。それらの結果を表２に示す。

[0144]

[表2]

	酸変性ポリオレフィン		溶剤	硬化触媒 DBTL	架橋剤				NCO/COOHの値(モル当量比)	120℃における貯蔵弾性率(MPa)	剥離強度(N/15mm)		Tg
					TPA100	TUL100	D127N	含有量			測定温度 25℃	測定温度 120℃	℃
	種類	g	g	g	g	g	g	重量%					
実施例1	合成例1	15	85	0.0015	3.0	—	—	16.6	1.5	2.3	21.5	5.1	78
実施例2	合成例1	15	85	0.0015	6.0	—	—	28.5	3.0	3.5	23.0	4.9	78
実施例3	合成例1	15	85	0.0015	1.9	—	—	11.2	0.9	2.2	21.4	4.9	77
実施例4	合成例1	15	85	0.0015	3.8	—	—	20.1	1.9	3.1	22.3	4.9	77
実施例5	合成例1	15	85	0.0015	—	1.9	—	11.2	0.9	2.2	22.2	5.5	78
実施例6	合成例1	15	85	0.0015	—	3.8	—	20.1	1.9	3.5	19.9	5.2	77
実施例7	合成例1	15	85	0.0015	3.0	—	—	16.6	1.5	2.0	22.7	4.7	77
実施例8	合成例1	15	85	0.0015	2.2	—	1.3	19.0	1.5	3.2	23.2	5.9	77
実施例9	合成例1	15	85	0.0015	1.5	—	2.6	21.3	1.5	3.1	20.0	5.6	77
実施例10	合成例1	15	85	0.0015	0.7	—	3.8	23.5	1.5	4.5	20.5	7.6	76
実施例11	合成例1	15	85	0.0015	4.5	—	2.6	32.0	3.0	5.4	24.5	6.2	77
実施例12	合成例1	15	85	0.0015	3.7	—	3.8	33.6	3.0	6.8	23.3	6.2	78
実施例13	合成例4	15	85	0.0015	6.1	—	—	28.8	3.0	3.9	19.9	5.3	77
実施例14	合成例5	15	85	0.0015	5.2	—	—	25.7	3.0	3.7	18.3	5.0	98
実施例15	合成例6	15	85	0.0015	3.6	—	—	19.1	3.0	2.2	26.8	5.1	101
実施例16	合成例7	15	85	0.0015	4.8	—	—	24.4	3.0	4.5	20.5	5.3	99

[0145] [表3]

	酸変性ポリオレフィン		溶剤	硬化触媒DBTL	架橋剤				NCO/COOHの値(モル当量比)	120℃における貯蔵弾性率(MPa)	剥離強度(N/15mm)		Tg
					TPA100	TUL100	D127N	含有量			測定温度25℃	測定温度120℃	℃
	種類	g	g	g	g	g	g	重量%					
比較例1	合成例2	15	85	0.0015	1.9	—	—	11.2	1.5	1.4	22.5	3.8	82
比較例2	合成例2	15	85	0.0015	3.8	—	—	20.1	3.0	1.4	22.5	3.2	83
比較例3	合成例2	15	85	0.0015	1.0	—	—	6.2	0.8	1.2	22.7	3.1	83
比較例4	合成例3	15	85	0.0015	1.0	—	—	6.2	1.5	0.4	26.2	1.8	87
比較例5	合成例3	15	85	0.0015	2.0	—	—	11.8	3.0	0.7	25.1	3.5	86
比較例6	合成例8	15	85	0.0015	1.1	—	—	6.9	1.5	0.9	25.9	2.9	84
比較例7	合成例9	15	85	0.0015	0.7	—	—	4.2	1.5	0.6	25.4	1.7	87
比較例8	合成例9	15	85	0.0015	1.3	—	—	8.0	3.0	0.8	25.9	2.0	86
比較例9	合成例9	15	85	0.0015	1.0	—	—	6.2	2.3	0.6	24.9	2.0	87
比較例10	合成例10	15	85	0.0015	1.8	—	—	10.9	1.5	1.7	25.1	3.8	92

[0146] なお、表２及び表３における数字は重量部を意味し、表２及び表３における略号は下記を意味する。また、表２及び表３における各実施例及び比較例における溶剤組成（重量比）は、メチルシクロヘキサン／メチルエチルケトン＝８０／２０である。

ＤＢＴＬ：ジブチルスズジラウレート

ＴＰＡ１００：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した架橋剤（旭化成（株）製デュラネートＴＰＡ－１００）

ＴＵＬ１００：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した低粘度型架橋剤（旭化成（株）製デュラネートＴＵＬ－１００）

Ｄ１２７Ｎ：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した架橋剤（三井化学（株）製タケネートＤ１２７Ｎ）

[0147] 実施例及び比較例について、２５℃における剥離試験と１２０℃における剥離試験とを行った。２５℃においては、全サンプルで良好な剥離強度を示したが、１２０℃では実施例では、いずれも４Ｎ／１５ｍｍ以上の剥離強度を示したのに対し、比較例では４Ｎ／１５ｍｍに満たなかった。

また、これらの接着剤組成物を硬化させたサンプルの動的粘弾性測定結果では、実施例、比較例共に１２０℃では硬化物のガラス転移温度以上の領域となるゴム状平坦領域であった。これらの１２０℃における貯蔵弾性率は実施例では２ＭＰａ以上、比較例では２ＭＰａ未満であった。１２０℃における貯蔵弾性率と剥離強度の関係は正の相関がみられ、貯蔵弾性率が２ＭＰａ以上であれば剥離強度が４Ｎ／１５ｍｍ以上であった。

[0148] これらの数値は、酸価が高い酸変性ポリオレフィンを用いるほど、酸価に対する架橋剤の官能基倍数が少なくても達成しやすい。酸変性オレフィンの酸無水物環は、空気中の水分で開環してカルボキシ基となったのちにイソシアネート基と反応したり、イソシアネート基が水と反応してできたアミノ基と酸無水物環が反応して、いずれも最終的にアミド結合（ビウレット結合、イソシアヌル結合、アロファネート結合等を含む）を形成して架橋する。こ

のため、カルボキシ基と反応可能なイソシアネート基との量が適度なモル比であると、高酸価の酸変性ポリオレフィンと適度な架橋剤量の組み合わせにおいて、高温における金属と接着剤界面の高い密着性を確保しながら、接着剤硬化物の弾性率を上げることで、接着剤の硬化物がガラス転移温度を超えるような高温でも高い剥離強度を得やすい。

架橋剤は、脂肪族環構造を有するイソシアネートと脂肪族系イソシアネートを組み合わせる同程度の架橋剤添加量でも、高温での剥離強度が高くなる傾向にあった。

[0149] ２０１９年１２月２３日に出願された日本国特許出願第２０１９－２３１５３０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。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の文献、特許出願、及び、技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0150] 本発明は、電池包材用接着剤組成物、並びに、それを用いた電池包材用熱融着性部材、及び、二次電池包材に関し、種々の電池包材に使用することができ、これら技術分野に属する。

請求の範囲

[請求項1] 酸変性ポリオレフィン、及び、架橋剤を含有し、

接着剤組成物を架橋させてなる硬化物の動的粘弾性測定による１２０℃における貯蔵弾性率が、２ＭＰａ以上である

電池包材用接着剤組成物。

[請求項2] 前記接着剤組成物を架橋させてなる硬化物のガラス転移温度が、１２０℃未満である請求項１に記載の電池包材用接着剤組成物。

[請求項3] 前記接着剤組成物を架橋させてなる硬化物の動的粘弾性測定において、貯蔵弾性率曲線が、１２０℃にてゴム状平坦領域を示している請求項１又は請求項２に記載の電池包材用接着剤組成物。

[請求項4] 有機溶剤を更に含有する請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の電池包材用接着剤組成物。

[請求項5] 前記酸変性ポリオレフィンが、ポリオレフィンに不飽和カルボン酸無水物をグラフト反応して酸無水物基を導入したものである請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の電池包材用接着剤組成物。

[請求項6] 前記酸変性ポリオレフィンの酸価が、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ～５０ｍｇＫＯＨ／ｇである請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の電池包材用接着剤組成物。

[請求項7] 前記架橋剤が、多官能イソシアネート化合物を含む請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の電池包材用接着剤組成物。

[請求項8] 前記酸変性ポリオレフィンの酸価に対する前記多官能イソシアネート化合物におけるイソシアネート基の量が、１モル当量～６モル当量である請求項７に記載の電池包材用接着剤組成物。

[請求項9] 前記架橋剤の含有量が、前記酸変性ポリオレフィン及び前記架橋剤の総含有量に対し、１０質量％～５０質量％である請求項７又は請求項８に記載の電池包材用接着剤組成物。

[請求項10] 前記架橋剤が、２種以上の多官能イソシアネート化合物を含む請求項７～請求項９のいずれか１項に記載の電池包材用接着剤組成物。

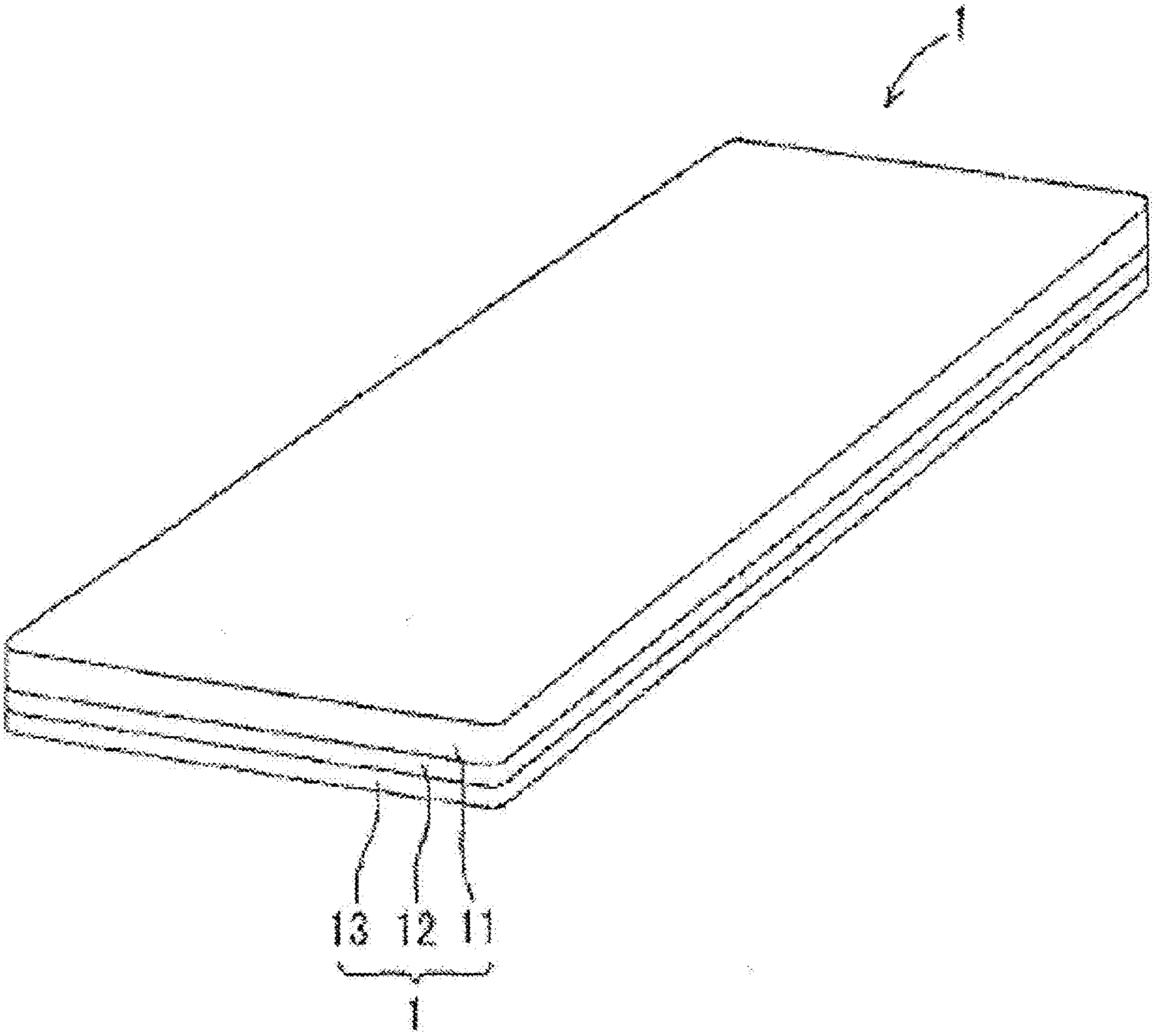
[請求項11] 前記多官能イソシアネート化合物が、脂肪族環構造を有するイソシアネート化合物及び／又はその誘導体、並びに、脂肪族環構造を有しない脂肪族イソシアネート化合物及び／又はその誘導体を含む請求項１０に記載の電池包材用接着剤組成物。

[請求項12] アルミニウム箔とポリオレフィンとを前記接着剤組成物により接着してなる試験片の１２０℃における剥離強度が、４Ｎ／１５ｍｍ以上である請求項１～請求項１１のいずれか１項に記載の電池包材用接着剤組成物。

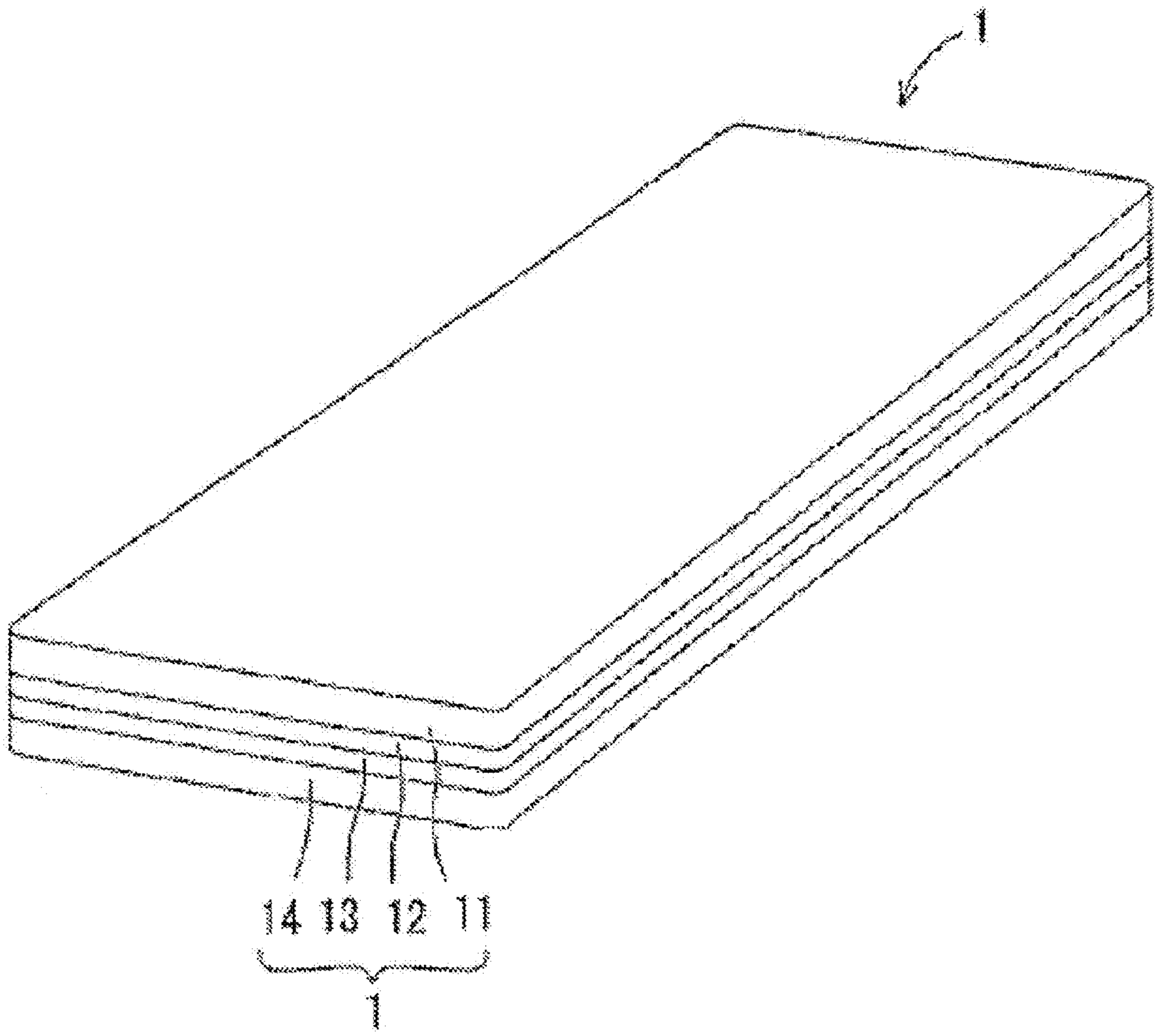
[請求項13] 請求項１～請求項１２のいずれか１項に記載の接着剤組成物が硬化してなる接着剤層と、前記接着剤層の一面側に接合された金属層と、前記接着剤層の他面側に接合された熱融着性樹脂層とを備えることを特徴とする電池包材用熱融着性部材。

[請求項14] 請求項１３に記載の熱融着性部材を含む二次電池包材。

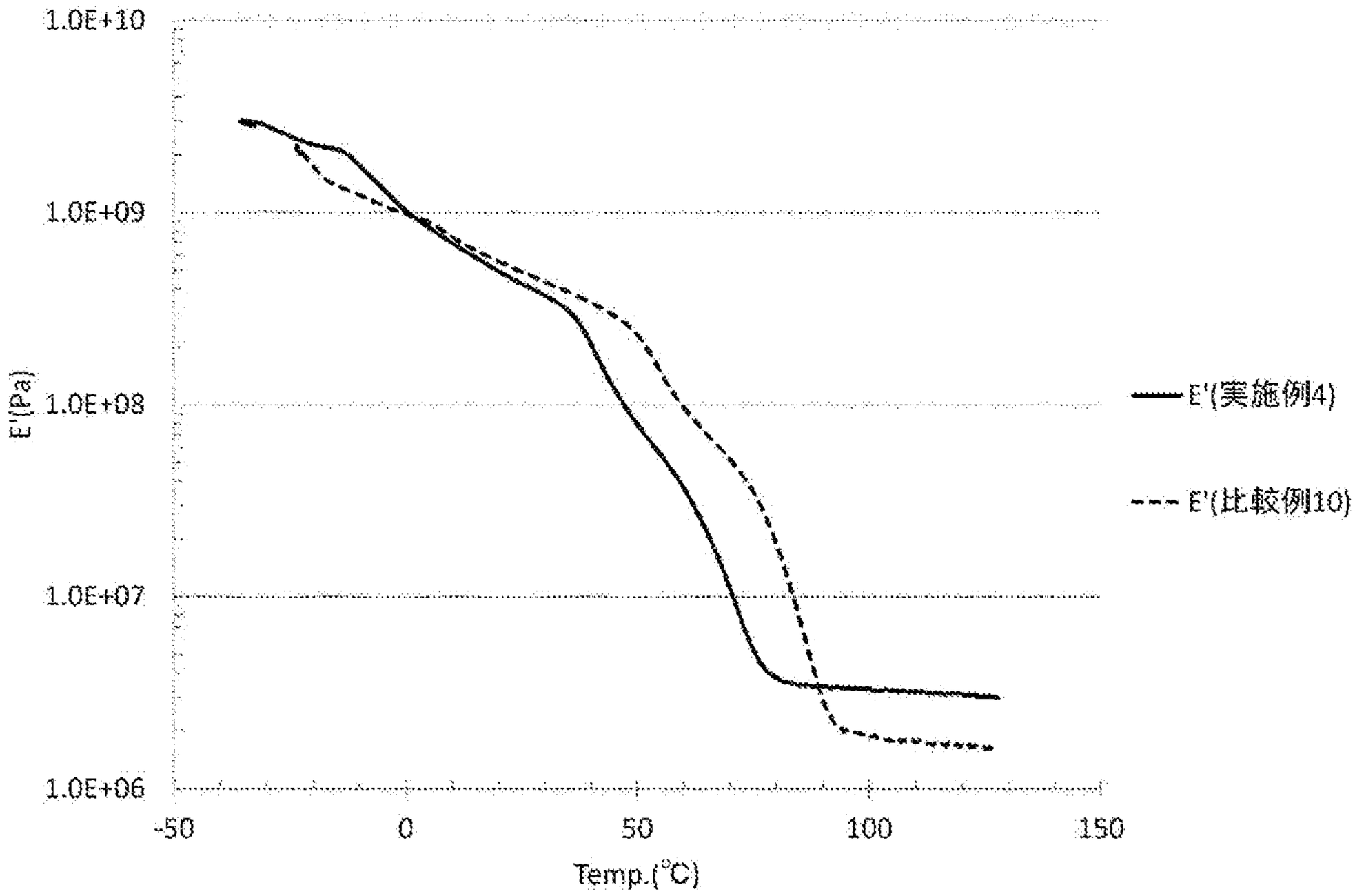
[図1]



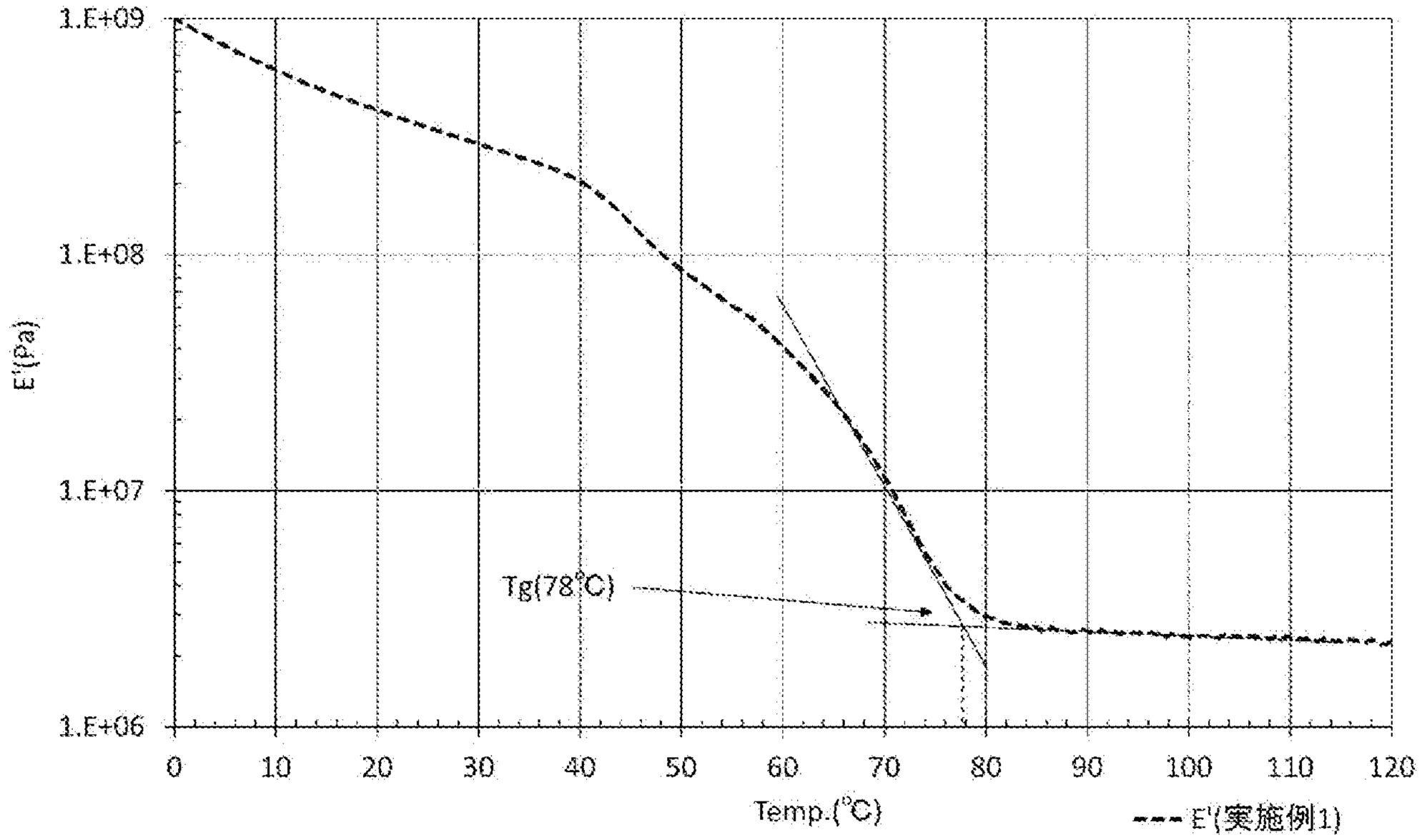
[図2]


14
13
12
11
1

[図3]


1.0E+10
1.0E+09
1.0E+08
1.0E+07
1.0E+06
E'(Pa)
-50
0
50
100
150
Temp.(°C)
E'(実施例4)
E'(比較例10)

[図4]


1.E+09
1.E+08
1.E+07
1.E+06
E'(Pa)
Tg(78℃)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
Temp.(℃)
E'(実施例1)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/046367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; C09J 123/26(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; H01M 50/10(2021.01)i; C09J7/35(2018.01)i
FI: C09J123/26; C09J7/35; B32B27/00 D; B32B27/32 101; B32B15/08 Q; H01M2/02 K
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)
B32B27/00; B32B27/32; C09J123/26; B32B15/08; H01M50/10; C09J7/35

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	JP 2017-152244 A (FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) 31 August 2017 (2017-08-31) claims, paragraphs [0017], [0044], [0100], [0110], examples	1-6, 12
Y	claims, paragraphs [0017], [0044], [0100], [0110], examples	13-14
A	claims, paragraphs [0017], [0044], [0100], [0110], examples	7-11
X	WO 2019/003977 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 03 January 2019 (2019-01-03) claims, paragraphs [0131], [0133], examples	1-14
Y	claims, paragraphs [0131], [0133], examples	13-14
X	WO 2018/221037 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 06 December 2018 (2018-12-06) claims, examples	1-9, 12
Y	claims, examples	13-14
A	claims, examples	10-11

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 February 2021 (04.02.2021)	16 February 2021 (16.02.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/046367

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/116555 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 28 June 2018 (2018-06-28) claims, examples	1-14
A	JP 2010-092703 A (SHOWA DENKO PACKAGING K.K.) 22 April 2010 (2010-04-22) claims, examples	1-14
A	JP 2015-036385 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 23 February 2015 (2015-02-23) claims, examples	1-14
A	JP 2015-059200 A (DIC CORPORATION) 30 March 2015 (2015-03-30) claims, examples	1-14
P, X	WO 2020/050277 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 12 March 2020 (2020-03-12) claims, examples	1-14
P, X	WO 2020/090818 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 07 May 2020 (2020-05-07) claims, examples	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/046367

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-152244 A	31 Aug. 2017	CN 107123755 A claims, examples KR 10-2017-0100401 A TW 201731142 A	
WO 2019/003977 A1	03 Jan. 2019	US 2020/0131413 A1 claims, paragraph [0198], table 1, examples EP 3647386 A1 CN 110799612 A KR 10-2020-0021930 A TW 201905144 A	
WO 2018/221037 A1	06 Dec. 2018	CN 110234721 A claims, examples KR 10-2020-0014260 A TW 201900819 A	
WO 2018/116555 A1	28 Jun. 2018	US 2019/0326564 A1 claims, examples EP 3561016 A1 CN 110072960 A KR 10-2019-0099205 A TW 201823408 A	
JP 2010-092703 A	22 Apr. 2010	(Family: none)	
JP 2015-036385 A	23 Feb. 2015	(Family: none)	
JP 2015-059200 A	30 Mar. 2015	(Family: none)	
WO 2020/050277 A1	12 Mar. 2020	(Family: none)	
WO 2020/090818 A1	07 May 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/046367

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; C09J 123/26(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; H01M 50/10(2021.01)i; C09J 7/35(2018.01)i
FI: C09J123/26; C09J7/35; B32B27/00 D; B32B27/32 101; B32B15/08 Q; H01M2/02 K

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））

B32B27/00; B32B27/32; C09J123/26; B32B15/08; H01M50/10; C09J7/35

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
X	JP 2017-152244 A (藤森工業株式会社) 31.08.2017 (2017-08-31) 特許請求の範囲、段落［００１７］、［００４４］、［０１００］、［０１１０］、実施例	1-6,12
Y	特許請求の範囲、段落［００１７］、［００４４］、［０１００］、［０１１０］、実施例	13-14
A	特許請求の範囲、段落［００１７］、［００４４］、［０１００］、［０１１０］、実施例	7-11
X	WO 2019/003977 A1 (東亞合成株式会社) 03.01.2019 (2019-01-03) 請求の範囲、段落［０１３１］、［０１３３］、実施例	1-14
Y	請求の範囲、段落［０１３１］、［０１３３］、実施例	13-14
X	WO 2018/221037 A1 (東洋紡株式会社) 06.12.2018 (2018-12-06) 請求の範囲、実施例	1-9,12
Y	請求の範囲、実施例	13-14
A	請求の範囲、実施例	10-11

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
04.02.2021	16.02.2021

名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）
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	松原　宜史 4Z 4162 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/046367

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
A	WO 2018/116555 A1（昭和電工株式会社）28.06.2018（2018-06-28） 請求の範囲、実施例	1-14
A	JP 2010-092703 A（昭和電工パッケージング株式会社）22.04.2010（2010-04-22） 特許請求の範囲、実施例	1-14
A	JP 2015-036385 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）23.02.2015（2015-02-23） 特許請求の範囲、実施例	1-14
A	JP 2015-059200 A（ＤＩＣ株式会社）30.03.2015（2015-03-30） 特許請求の範囲、実施例	1-14
P, X	WO 2020/050277 A1（東亞合成株式会社）12.03.2020（2020-03-12） 請求の範囲、実施例	1-14
P, X	WO 2020/090818 A1（東亞合成株式会社）07.05.2020（2020-05-07） 請求の範囲、実施例	1-14

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/JP2020/046367

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-152244 A	31.08.2017	CN 107123755 A 請求の範囲、実施例 KR 10-2017-0100401 A TW 201731142 A	
WO 2019/003977 A1	03.01.2019	US 2020/0131413 A1 請求の範囲、段落［０１９８］、表１、実施例 EP 3647386 A1 CN 110799612 A KR 10-2020-0021930 A TW 201905144 A	
WO 2018/221037 A1	06.12.2018	CN 110234721 A 請求の範囲、実施例 KR 10-2020-0014260 A TW 201900819 A	
WO 2018/116555 A1	28.06.2018	US 2019/0326564 A1 請求の範囲、実施例 EP 3561016 A1 CN 110072960 A KR 10-2019-0099205 A TW 201823408 A	
JP 2010-092703 A	22.04.2010	（ファミリーなし）	
JP 2015-036385 A	23.02.2015	（ファミリーなし）	
JP 2015-059200 A	30.03.2015	（ファミリーなし）	
WO 2020/050277 A1	12.03.2020	（ファミリーなし）	
WO 2020/090818 A1	07.05.2020	（ファミリーなし）	