



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I883143 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：110108617

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl. : C09J123/26 (2006.01)

C09J163/00 (2006.01)

C09J171/12 (2006.01)

C09J7/30 (2018.01)

H01M8/02 (2016.01)

(30)優先權：2020/03/12 日本

2020-043127

(71)申請人：日商藤森工業股份有限公司(日本)FUJIMORI KOGYO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：武井邦浩 TAKEI, KUNIHIRO (JP)；丸山悠以子 MARUYAMA, YUIKO (JP)；竹

山俊輔 TAKEYAMA, SHUNSUKE (JP)

(74)代理人：洪澄文；洪茂

(56)參考文獻：

CN 1314008A

CN 110281612A

JP 2010-40449A

JP 2014-120213A

JP 2014-218633A

JP 2017-149939A

審查人員：謝岡典

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 22 頁

(54)名稱

電解質膜接著用樹脂組合物、電解質膜接著用樹脂膜及電解質膜接著用樹脂膜的製造方法

(57)摘要

本發明提供短時間即可接著、不容易被水劣化的電解質膜接著用樹脂組合物、電解質膜接著用樹脂膜、及電解質膜接著用樹脂膜的製造方法。更具體而言，本發明為一種用於電解質膜的接著的電解質膜接著用樹脂組合物，含有酸改質聚烯烴樹脂(A)及樹脂系化合物(B)作為必須成分，該樹脂系化合物(B)在 1 分子中具有 2 個以上與電解質膜的官能基反應的官能基，且在 1 分子中具有 4 個以上與酸改質聚烯烴樹脂(A)的酸官能基反應的官能基，樹脂系化合物(B)具有環氧基及羥基、或僅有環氧基之官能基。

The present invention provides a resin composition for an electrolyte membrane adhesion, a resin film for an electrolyte membrane adhesion, and a method for producing a resin film for an electrolyte membrane adhesion, which can adhere in a short time and are not easily degraded by water. More specifically, the present invention is a resin composition for an electrolyte membrane adhesion for adhering an electrolyte membrane, which contains an acid-modified polyolefin resin (A) and a resin compound (B) as essential components. The resin compound (B) has in one molecule two or more functional groups that react with the functional group of the electrolyte membrane, and in one molecule four or more functional groups that react with the acid functional group of the acid-modified polyolefin resin (A). The resin compound (B) has an epoxy group and a hydroxy group, or only an epoxy group.



I883143

【發明摘要】

【中文發明名稱】 電解質膜接著用樹脂組合物、電解質膜接著用樹脂膜及電解質膜接著用樹脂膜的製造方法

【英文發明名稱】 RESIN COMPOSITION FOR ELECTROLYTE MEMBRANE ADHESION, RESIN FILM FOR ELECTROLYTE MEMBRANE ADHESION, METHOD FOR PRODUCING RESIN FILM FOR ELECTROLYTE MEMBRANE ADHESION

【中文】

本發明提供短時間即可接著、不容易被水劣化的電解質膜接著用樹脂組合物、電解質膜接著用樹脂膜、及電解質膜接著用樹脂膜的製造方法。更具體而言，本發明為一種用於電解質膜的接著的電解質膜接著用樹脂組合物，含有酸改質聚烯烴樹脂(A)及樹脂系化合物(B)作為必須成分，該樹脂系化合物(B)在1分子中具有2個以上與電解質膜的官能基反應的官能基，且在1分子中具有4個以上與酸改質聚烯烴樹脂(A)的酸官能基反應的官能基，樹脂系化合物(B)具有環氧基及羥基、或僅有環氧基之官能基。

【英文】

The present invention provides a resin composition for an electrolyte membrane adhesion, a resin film for an electrolyte membrane adhesion, and a method for producing a resin film for an electrolyte membrane adhesion, which can adhere in a short time and are not easily degraded by water. More specifically, the present invention is a resin composition for an electrolyte membrane adhesion for adhering an electrolyte membrane, which contains an acid-modified polyolefin resin (A) and a

resin compound (B) as essential components. The resin compound (B) has in one molecule two or more functional groups that react with the functional group of the electrolyte membrane, and in one molecule four or more functional groups that react with the acid functional group of the acid-modified polyolefin resin (A). The resin compound (B) has an epoxy group and a hydroxy group, or only an epoxy group.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 電解質膜接著用樹脂組合物、電解質膜接著用樹脂膜及電解質膜接著用樹脂膜的製造方法

【英文發明名稱】 RESIN COMPOSITION FOR ELECTROLYTE MEMBRANE ADHESION, RESIN FILM FOR ELECTROLYTE MEMBRANE ADHESION, METHOD FOR PRODUCING RESIN FILM FOR ELECTROLYTE MEMBRANE ADHESION

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於電解質膜接著用樹脂組合物、電解質膜接著用樹脂膜、及電解質膜接著用樹脂膜的製造方法。

【先前技術】

【0002】 專利文獻1記載與燃料電池的電解質膜-觸媒層相接的補強片是由接著層及彈性層構成，作為接著層，使用選自由環氧樹脂、丙烯酸樹脂、聚氨酯樹脂、聚矽氧樹脂、及固體高分子電解質離子聚合物樹脂所組成的群組之至少1種。專利文獻1所記載的補強片為了追隨電解質膜的膨脹及收縮、抑制電解質膜的破損，積層有由特定種類的橡膠所形成的彈性層。專利文獻1所記載的接著層，是將固體電解質之Nafion（註冊商標）離子聚合物、環氧樹脂、丙烯酸樹脂等的接著劑分散於有機溶劑、水等的溶劑，將接著劑溶液以塗佈機塗佈、乾燥溶劑的方法而成膜。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻1：日本專利第5720810號公報

第1頁，共17頁(發明說明書)

5318-18890PF-TW

【發明內容】

發明所欲解決的問題

【0004】 電解質膜由於提供於燃料電池的發電時的氣體的陽極、陰極的差壓而變形。為了防止電解質膜的變形、破裂，有在電解質膜使用框狀的補強材的情形，補強材必須與電解質膜接著。如同專利文獻1所記載般的將液狀的接著劑塗佈成框狀，以熱乾燥使其硬化，固定於電解質膜的情況時，接著劑的塗佈、硬化的流水作業長，造成生產性的問題。再者，有因發電時所產生的熱及水造成接著劑劣化，氣體洩漏的問題。

【0005】 本發明是有鑑於上述事項而完成者，其課題在於提供一種短時間內能夠接著，不容易因水而劣化的電解質膜接著用樹脂組合物、電解質膜接著用樹脂膜、及電解質膜接著用樹脂膜的製造方法。

用於解決問題的技術方法

【0006】 為了解決上述課題，本發明提供一種電解質膜接著用樹脂組合物，其為使用於電解質膜的接著之電解質膜接著用樹脂組合物，其特徵在於，含有酸改質聚烯烴樹脂（A）及樹脂系化合物（B）作為必須成分，樹脂系化合物（B）在1分子中具有2個以上與前述電解質膜的官能基反應的官能基，且1分子中具有4個以上與前述酸改質聚烯烴樹脂（A）的酸官能基反應的官能基，前述樹脂系化合物（B）具有環氧基及羥基、或僅有環氧基作為官能基。

【0007】 前述電解質膜接著用樹脂組合物，亦可含有前述酸改質聚烯烴樹脂（A）的酸官能基與前述樹脂系化合物（B）的官能基進行接枝聚合而獲得之接枝共聚物（G）。

前述電解質膜接著用樹脂組合物的固含量100重量份中，亦可含有前述樹脂系化合物（B）1~25重量份的範圍內。

前述樹脂系化合物（B）可為環氧樹脂或苯氧基樹脂。

前述電解質膜接著用樹脂組合物的固含量100重量份中，亦可含有熱可塑性彈性體樹脂（C）1~15重量份的範圍內。

【0008】 再者，本發明提供一種電解質膜接著用樹脂膜，其特徵在於，將前述電解質膜接著用樹脂組合物製膜成膜狀。

再者，本發明提供一種電解質膜接著用樹脂膜，其特徵在於，由前述電解質膜接著用樹脂組合物所形成的接著層積層於基材層的至少一面。

【0009】 再者，本發明提供一種電解質膜接著用樹脂膜的製造方法，其特徵在於，將前述電解質膜接著用樹脂組合物進行熔融混練，經由擠壓成形而製膜為膜狀。

再者，本發明提供一種電解質膜接著用樹脂膜的製造方法，其特徵在於，將前述電解質膜接著用樹脂組合物溶解於溶劑而塗佈。

發明效果

【0010】 根據本發明能夠提供短時間能夠接著、不容易因水而劣化的電解質膜接著用樹脂組合物、電解質膜接著用樹脂膜、及電解質膜接著用樹脂膜的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0011】

[圖1] 顯示不具有基材層的接著膜的一個例子的剖面圖。

[圖2] 顯示具有基材層的接著膜的一個例子的剖面圖。

【實施方式】

【0012】 以下，基於較佳的實施型態說明本發明。

第3頁，共17頁(發明說明書)

根據本發明的實施型態之接著用樹脂組合物，作為必須成分含有酸改質聚烯烴樹脂（A）及樹脂系化合物（B），樹脂系化合物（B）在1分子中具有2個以上與電解質膜的官能基反應的官能基，且1分子中具有4個以上與酸改質聚烯烴樹脂（A）的酸官能基反應的官能基。再者，根據本發明的實施型態之接著用樹脂組合物能夠使用於電解質膜的接著。

【0013】 [酸改質聚烯烴樹脂（A）]

前述接著用樹脂組合物中所使用的酸改質聚烯烴樹脂（A）是經不飽和羧酸或其衍生物改質的聚烯烴系樹脂，聚烯烴系樹脂中具有羧基、羧酸酐基。較佳為將聚烯烴系樹脂以不飽和羧酸或其衍生物改質者。酸改質聚烯烴樹脂中、作為酸改質方法，能夠列舉在有機過氧化物、脂肪族偶氮化合物等的自由基聚合起始劑的存在下，將含酸官能基單體與聚烯烴樹脂熔融混練等的接枝改質，含酸官能基單體與烯烴類的共聚合等。

【0014】 作為前述聚烯烴類，能夠列舉聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚異丁烯、丙烯與乙烯或 α -烯烴的隨機共聚物、丙烯與乙烯或 α -烯烴的嵌段共聚物等。其中，以均聚丙烯（均PP（homoPP）、丙烯均聚物）、丙烯-乙烯的嵌段共聚物（嵌段PP）、丙烯-乙烯的隨機共聚物（隨機PP）等的聚丙烯系樹脂為佳。特別以隨機PP為佳。

作為共聚合時的前述烯烴類，能夠列舉乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-己烯、 α -烯烴等的烯烴系單體。

【0015】 作為前述含酸官能基單體為在同一分子內具有乙烯性雙鍵及羧酸基或羧酸酐基的化合物，由各種的不飽和單羧酸、二羧酸、或二羧酸的酸酐所構成。

作為具有羧酸基的含酸官能基單體（含羧酸基單體），能夠列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、納迪克酸（nadic acid）、反丁烯二酸、伊康酸、檸

康酸、巴豆酸、異巴豆酸、四氫鄰苯二甲酸、內-雙環[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸（恩迪克酸（endic acid））等的 α,β -不飽和羧酸單體。

作為具有羧酸酐基的含酸官能基單體（含羧酸酐基單體），能夠列舉順丁烯二酸酐、納迪克酸酐（nadic anhydride）、伊康酸酐、檸康酸酐、恩迪克酸酐（endic anhydride）等的不飽和二羧酸酐單體。

此等的含酸官能基單體在酸改質聚烯烴樹脂（A）中，可使用1種類，亦可併用2種類以上。

【0016】 前述含酸官能基單體中，更佳為含羧酸酐基單體，更佳為順丁烯二酸酐。

使用於酸改質的含酸官能基單體的一部分為未進行反應的情況時，為了抑制對接著力的不良影響，以使用已去除未反應的含酸官能基單體作為酸改質聚烯烴樹脂（A）較佳。

【0017】 關於酸改質聚烯烴樹脂（A）中的丙烯成分，從該樹脂的耐熱性的觀點而言，丙烯單元的量以過半為佳。在此所謂的過半量是指，對於酸改質聚烯烴樹脂（A），丙烯成分為50重量%以上。因此，作為酸改質聚烯烴樹脂（A），以丙烯單元的量過半的酸改質聚丙烯系樹脂為佳。

【0018】 [樹脂系化合物（B）]

前述接著用樹脂組合物中所使用的樹脂系化合物（B）在1分子中具有2個以上與電解質膜的官能基反應的官能基，且1分子中具有4個以上與前述酸改質聚烯烴樹脂（A）的酸官能基反應的官能基。樹脂系化合物（B）具有環氧基及羥基、或僅有環氧基作為官能基。作為樹脂系化合物（B），能夠列舉例如環氧樹脂或苯氧基樹脂。再者，作為在側鏈的官能基具有環氧基及羥基、或僅具環氧基的樹脂，能夠使用將具有環氧基的單體聚合之聚合物、含有含環氧基單體與含羥基單體的共聚物等。

【0019】 作為樹脂系化合物(B)，能夠列舉將多羥基聚醚、多羥基聚酯、多羥基聚碳酸酯、多羥基聚醯胺等的具有複數個羥基的聚合物，進行環氧丙基化等的環氧化而獲得，1分子中具有2個以上的環氧基之化合物。其具體例，能夠列舉使雙酚類與環氧氯丙烷反應而合成的環氧樹脂或苯氧基樹脂，以下述通式(1)表示的在兩末端具有環氧基之樹脂系化合物。



【0021】 通式(1)中、 R^1 表示環氧丙基(glycidyl)(亦即、2,3-環氧丙基(2,3-epoxypropyl))。再者， R^2 是將雙酚類以 $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-C(R}^3\text{)(R}^4\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ 表示時的、相當於 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(R}^3\text{)(R}^4\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-}$ 之二價基。作為雙酚類的取代基 R^3 、 R^4 ，能夠列舉各自獨立地為氫原子或甲基、乙基等的烷基。

【0022】 再者，通式(1)中，整數 p 等於前述化合物1分子中所具有的羥基的個數(羥基數)。此情況時，能與酸改質聚烯烴樹脂(A)的酸官能基反應的官能基為 p 個的羥基及兩端的2個的環氧基。為了在1分子中有4個以上與酸官能基反應的官能基，以 $p+2 \geq 4$ 為佳。

【0023】 作為前述苯氧基樹脂，能夠列舉通式(1)中的雙酚類的取代基 R^3 及 R^4 同為 CH_3 之雙酚A(BPA)型的苯氧基樹脂， R^3 及 R^4 同為 H 之雙酚F(BPF)型的苯氧基樹脂，雙酚A型及雙酚F型進行共聚合之BPA/BPF共聚合型的苯氧基樹脂， R^3 或 R^4 的一方為 CH_3 、另一方為 H 之雙酚B型的苯氧基樹脂等。再者，雙酚型的環氧樹脂由於與苯氧基樹脂相同能夠以上述通式(1)表示，能夠選擇使用比較高的分子量、羥基數 p 大者。

【0024】 前述苯氧基樹脂或環氧樹脂的重量平均分子量(M_w)為約3,000(雙酚A型的情況時、羥基數 p 為約10)以上為佳，例如約15,000(雙酚A型的情況時、羥基數 p 為約50)、約20,000(雙酚A型的情況時、羥基數 p 為約70)，能夠使用更高的分子量者。

苯氧基樹脂或環氧樹脂的平均分子量的上限未特別限定，以約80,000（雙酚A型的情況時、羥基數p為約280）較佳。又、以GPC求取苯氧基樹脂或環氧樹脂的平均分子量的情況時，例如能夠使用四氫呋喃（THF）作為GPC的洗滌液（elute），使用將TSKgel G4000H與TSKgel G3000H（皆為東曹股份公司製、商品名）連結者作為管柱而求取。

【0025】 作為前述苯氧基樹脂的具體例，能夠列舉NIPPON STEEL Chemical & Material股份公司製的商品名：YP-50（Mw為60,000~80,000、BPA型、羥基數p為約210~280）、YP-50S（Mw為50,000~70,000、BPA型、羥基數p為約175~245）、YP-55U（Mw為40,000~45,000、BPA型、羥基數p為約140~160）、YP-70（Mw為50,000~60,000、BPA/BPF共聚成型）、ZX-1356-2（Mw為60,000~80,000、BPA/BPF共聚成型）、FX-316（Mw為40,000~60,000、BPF型）等；三菱化學股份公司製的苯氧基類型的型號（Grade）1256（分子量約50000、BPA型）、同4250（分子量約60000、BPA/BPF共聚成型）、同4275（分子量約60000、BPA/BPF共聚成型）、1255HX30、YX8100BH30、YX6954BH30等；巴工業股份公司製的PKHB、PKHC、PKHH、PKHJ等。

【0026】 再者，作為前述環氧樹脂的具體例，能夠列舉NIPPON STEEL Chemical & Material股份公司製的商品名：YD-020G（環氧當量3500~4500、BPA型）等；三菱化學股份公司製的型號（Grade）1010（平均分子量5500、BPA型、環氧當量3000~5000）、同1009（平均分子量3800、BPA型、環氧當量2400~3300）等。

【0027】 再者，作為前述樹脂系化合物（B），能夠列舉與酸官能基反應的官能基僅為環氧基，1分子中具有4個以上該環氧基之化合物。作為此種化合物的具體例，能夠列舉使酚系酚醛（phenolicnovolak）與環氧氯丙烷反應而合成的酚系酚醛環氧樹脂，使O-甲酚酚醛（O-cresolnovolak）與環氧氯丙烷反應而合

成的甲酚酚醛樹脂等的在分子鏈具有4個以上環氧基的樹脂系化合物。再者，作為此種環氧樹脂的市售品，能夠列舉例如作為雙酚A型酚醛環氧樹脂之三菱化學股份公司製的商品名：jER157S70、DIC股份公司的商品名：EPICLON N-865、N-885，作為甲酚酚醛環氧樹脂之DIC股份公司的商品名：EPICLON N-670、N-673、N-680、N-690、N-695，作為酚系酚醛環氧樹脂之DIC股份公司的商品名：N-770、N-775等。

【0028】 再者，作為前述樹脂系化合物（B），除了在1分子中具有4個以上與酸改質聚烯烴樹脂（A）的酸官能基反應的環氧基之樹脂系化合物之外，亦可更包含在1分子中具有2個以上環氧基，且1分子中具有4個以上與酸改質聚烯烴樹脂（A）的酸官能基反應的官能基，該官能基為環氧基及羥基之樹脂系化合物。

【0029】 前述接著用樹脂組合物藉由前述酸改質聚烯烴樹脂（A）的酸官能基、及樹脂系化合物（B）的官能基（環氧基、羥基）發揮對於被著體的接著性官能基的功能，而對於具有電解質膜的被著體具有優良的接著力。再者，由於酸改質聚烯烴樹脂（A）的酸官能基、及樹脂系化合物（B）的官能基（環氧基、羥基）容易以加熱而進行反應，不需要調配其他能夠與此等官能基反應的硬化劑等。

【0030】 前述接著用樹脂組合物的固含量100重量份中，含有樹脂系化合物（B）1~25重量份的範圍內為佳。藉由前述酸改質聚烯烴樹脂（A）的聚烯烴部分對於極性低的塑膠的親和力，以及藉由前述接著性官能基對於電解質膜般的異種材料的親和力，成為具有合適的平衡，除了對於與電解質膜般的異種材料接著時之外，與聚烯烴等的極性低的塑膠接著時也具有優良的接著力。相對於前述固含量100重量份，樹脂系化合物（B）的比例的具體例能夠列舉例如1重量份、5重量份、10重量份、15重量份、20重量份、25重量份等，或者此等的附近或中間的值。

【0031】 [接枝共聚物(G)]

前述接著用樹脂組合物以含有接枝共聚物(G)為佳，接枝共聚物(G)是前述酸改質聚烯烴樹脂(A)的酸官能基、及前述樹脂系化合物(B)所具有的官能基(環氧基、羥基)進行接枝聚合而獲得。根據該接枝共聚物(G)，藉由前述酸改質聚烯烴樹脂(A)與前述樹脂系化合物(B)進行接枝聚合，而防止兩者分離，藉由酸官能基與官能基(環氧基、羥基)的加成效果，能夠具有優良的接著力。

【0032】 前述接枝共聚物(G)以具有來自於前述樹脂系化合物(B)的環氧基為佳。此種情況時，作為前述接枝共聚物(G)，能夠獲得與酸官能基、官能基(環氧基、羥基)共同的、經由環氧基的接著力的改善效果。前述接枝共聚物(G)以將前述酸改質聚烯烴樹脂(A)75~99質量%、與前述樹脂系化合物(B)1~25質量%的比率調配，進行接枝聚合所獲得者為佳。

【0033】 前述接枝共聚物(G)以使前述酸改質聚烯烴樹脂(A)與前述樹脂系化合物(B)進行熔融接枝聚合為佳。此熔融接枝聚合是將含有前述酸改質聚烯烴樹脂(A)、及前述樹脂系化合物(B)的前述接著用樹脂組合物，經由熔融混練，在裝置內進行接枝聚合。作為熔融混練的裝置，能夠使用單軸押出機、多軸押出機、密閉式混練機、PLASTOMILL混合機、加熱輥捏合機等。

【0034】 前述熔融接枝聚合時，為了抑制接枝共聚物(G)中的環氧基分解，期望能將水分等的能與環氧基反應的揮發成分，除去、排出於裝置外。再者，熔融混練中產生揮發成分的情況時，期望藉由除氣等隨時排出於裝置外。藉此，能夠抑制使用前述接著性樹脂組合物製膜成接著層時的起泡。

【0035】 前述酸改質聚烯烴樹脂(A)具有酸酐基作為酸官能基時，因為與前述樹脂系化合物(B)的官能基(環氧基、羥基)的反應性高，能夠在更溫和的條件下接枝聚合，因此較佳。

【0036】 前述熔融混練時的加熱溫度（混練溫度），從使前述酸改質聚烯烴樹脂（A）及前述樹脂系化合物（B）充分地熔融，且不進行熱分解的點而言，以在130~300°C的範圍內選擇為佳。前述酸改質聚烯烴樹脂（A）為酸改質聚丙烯系的樹脂的情況時，以180~300°C為佳，為了進而提升分散性，以240~300°C為佳。再者，混練溫度能夠以從熔融混練的裝置押出後立刻，使熔融狀態的接著性樹脂組合物接觸熱電偶等的方法而測量。

【0037】 [熱可塑性彈性體樹脂（C）]

前述接著性樹脂組合物能夠含有熱可塑性彈性體樹脂（C）作為可選成分。作為熱可塑性彈性體樹脂（C），能夠列舉苯乙烯彈性體、苯乙烯丁二烯共聚物、環氧改質苯乙烯丁二烯共聚物、烯烴彈性體、聚酯彈性體、苯乙烯丁二烯苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯乙炔丙炔苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯異戊二烯丁二烯苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯異戊二烯苯乙烯嵌段共聚物等。添加前述熱可塑性彈性體樹脂（C）時，前述接著用樹脂組合物的固含量100重量份中，以含有前述熱可塑性彈性體樹脂（C）1~15重量份的範圍內為佳。

【0038】 前述熱可塑性彈性體樹脂（C）是在前述接著用樹脂組合物的熔融混練的條件下，不與前述酸改質聚烯烴樹脂（A）或前述樹脂系化合物（B）反應之物的話，亦能夠在熔融混練前調配。此種情況時，將包含前述酸改質聚烯烴樹脂（A）、前述樹脂系化合物（B）、及前述熱可塑性彈性體樹脂（C）的混合物進行熔融混練時，使前述酸改質聚烯烴樹脂（A）與前述樹脂系化合物（B）選擇性地反應，能夠獲得含有前述接枝共聚物（G）的接著用樹脂組合物。

【0039】 [接著用樹脂組合物]

前述接著用樹脂組合物以前述酸改質聚烯烴樹脂（A）及前述樹脂系化合物（B）作為必須成分，藉由將前述接著用樹脂組合物進行熔融混練、擠壓成型的方法（1步驟），能夠製造接著層。若將接著層成形為單層的膜狀，則能獲得單

層的接著膜。若將接著層積層於基材層上，則能獲得多層的接著膜。

【0040】 再者，藉由將前述接著用樹脂組合物溶解於溶劑進行塗佈的方法，能夠製造接著層。塗佈前述接著用樹脂組合物的方法無特別限定，能夠使用輥塗佈機、模具塗佈機、凹版塗佈機等周知的塗佈裝置以通常方法進行塗佈。接著用樹脂組合物所塗佈的對象物，能夠列舉被著體、在塗佈後能剝離接著層的剝離材（剝離膜等）、後述的接著用樹脂積層體的基材層等。

【0041】 塗佈所使用的有機溶媒以難以與構成前述接著用樹脂組合物的樹脂成分進行反應的化合物為佳，例如、甲苯等的烴系溶劑、乙二醇二甲醚等的醚系溶劑、甲基乙基酮等的酮系溶劑、乙酸乙酯等的酯系溶劑。乾燥條件依照使用的有機溶劑適當設定即可，例如能夠藉由以40~150°C的溫度加熱5~600秒間，使至少一部分的有機溶劑揮發。

【0042】 前述接著用樹脂組合物具有前述酸改質聚烯烴樹脂（A）的酸官能基、及前述樹脂系化合物（B）的官能基（環氧基、羥基），藉此獲得優良的接著力。特別是，即使在接近基本樹脂的前述酸改質聚烯烴樹脂（A）的熔點（ T_m ）、比較低溫的溫度區域，能獲得優良的接著力、提升低溫接著性。

【0043】 再者，前述接著用樹脂組合物熔融混練時，前述酸改質聚烯烴樹脂（A）、與前述樹脂系化合物（B）進行接枝聚合的情況時，由於不需要另外設置接枝共聚物（G）的調配製程，因此生產性優良，並且，能夠抑制對於樹脂成分的損傷。前述接著用樹脂組合物對於具有電解質膜的被著體，具有優良的接著力，由單純的組成所形成，能夠容易地製造接著層。再者，前述接著用樹脂組合物的酸改質聚烯烴樹脂（A）的主鏈為如同聚烯烴系樹脂般的乙烯基的加成聚合所構成，由於不容易受到水解，具有高溫環境下的耐水性。

【0044】 前述接著用樹脂組合物亦可適當添加填充劑、著色劑、抗氧化劑、消泡劑、調平劑、光吸收劑等，作為其他添加劑。前述接著用樹脂組合物

除了必須成分之酸改質聚烯烴樹脂 (A) 以及樹脂系化合物 (B) 或接枝共聚物 (G)，以及可選成分之熱可塑性彈性體樹脂 (C) 以外，能夠不含有樹脂成分或高分子成分而構成。除了必須成分之酸改質聚烯烴樹脂 (A) 以及樹脂系化合物 (B) 或接枝共聚物 (G)，以及可選成分之熱可塑性彈性體樹脂 (C) 之外的其他的固含量的比例，在總固含量100重量份中、可為10重量份以下、5重量份以下、1重量份等。

【0045】 〔被著體〕

作為被著體的電解質膜，能夠使用燃料電池等用途中周知或市售的固體高分子電解質膜。能夠列舉例如、氫離子傳導性高分子電解質膜、全氟磺酸系的氟離子交換樹脂、陰離子導電性固體高分子電解質膜等。全氟化物磺酸系聚合物 (perfluorocarbonsulfonic acid, PFS系聚合物)，由於在分子導入電負度高的氟原子，非常地化學穩定、磺酸基的解離度高，能夠實現高離子傳導性，因此較佳。電解質膜的膜厚，能夠列舉例如20~250 μm 、較佳為約20~80 μm 。

【0046】 電解質膜的表面亦可積層白金、白金合金、白金化合物等的觸媒層作為陰極觸媒或陽極觸媒。再者，被著體的電解質膜亦可具有補強材等。補強材等可由聚烯烴系樹脂、烯烴系彈性體等構成。前述接著用樹脂組合物使用於將2個以上的被著體之間進行接著的用途的情況時，至少1個的被著體具有電解質膜即可。前述接著用樹脂組合物的一部分亦可以接觸觸媒層或補強材等而接著。

【0047】 前述樹脂系化合物 (B) 在1分子中具有2個以上與電解質膜的官能基反應的官能基 (環氧基、羥基) 的情況時，前述接著用樹脂組合物以接觸電解質膜的方式而接著，在界面形成官能基間的化學鍵結，發揮優良地耐水性的接著性。作為電解質膜的官能基，能夠列舉例如磺酸基、羧酸基等。

【0048】 〔接著用樹脂成形體〕

實施型態的接著用樹脂成形體是由前述接著用樹脂組合物所形成，具有膜

狀、片狀等的形狀的成形體，能夠使用作為單層的接著膜等。前述接著用樹脂成形體是將以前述酸改質聚烯烴樹脂（A）及前述樹脂系化合物（B）作為必須成分之前述接著用樹脂組合物進行熔融混練、擠壓成形而成形為膜狀、片狀等形狀的方法（1步驟），而能夠製造。再者，也能夠藉由將前述接著用樹脂組合物溶解於溶劑，塗佈於被著體或上述剝離材，而能夠製造接著用樹脂成形體。例如如圖1所示，單層的接著膜10的至少一面，能夠與被著體21接著。

【0049】 前述接著用樹脂成形體能夠以例如下述（1）～（4）所舉出的方法，與被著體積層，藉由加熱，較佳為藉由加熱以及加壓與各種的被著體接著。

- （1）在被著體的一面，積層接著用樹脂成形體而接著的方法。
- （2）在被著體的雙面，分別積層各別的接著用樹脂成形體而接著的方法。
- （3）在接著用樹脂成形體的雙面，分別積層各別的被著體而接著的方法。
- （4）將複數的接著用樹脂成形體與複數的被著體交替積層而接著的方法。

【0050】 〔接著用樹脂積層體〕

根據本發明的實施型態之接著用樹脂積層體，是在基材層的至少一面具有前述接著用樹脂組合物所構成的接著層的積層體。如圖2所示，多層的接著膜10A在基材層12的單面具有接著層11，使用接著層11而能夠與被著體21接著。作為基材層，基材層本身不需具有接著性，以能夠與接著層接著者為佳。再者，基材層以具有能夠追隨電解質膜的膨脹、收縮的柔軟性，依據電解質膜的使用條件的耐熱性、耐藥品性等為佳。

【0051】 作為前述基材層的具體例，能夠列舉例如聚乙烯系樹脂、聚丙烯系樹脂等的聚烯烴系樹脂。藉由使用樹脂膜等的薄基材層，前述接著用樹脂積層體能夠作為接著用樹脂膜或接著用樹脂片等而使用。基材層追求高溫環境下的耐水性的情況時，以聚烯烴系樹脂為佳。

【0052】 前述接著用樹脂積層體是藉由將以前述酸改質聚烯烴樹脂（A）

及前述樹脂系化合物 (B) 作為必須成分之接著用樹脂組合物進行熔融混練、擠壓成形而成形為接著層的方法 (1 步驟)，而能夠製造。基材層為熱可塑性樹脂所構成的情況時，能夠藉由與接著用樹脂組合物的押出成形以共押出法而進行。再者，接著用樹脂組合物的押出成形也能夠藉由擠壓積層法而進行。再者，也能夠藉由將前述接著用樹脂組合物溶解於溶劑中、塗佈於基材層的方法，製造接著用樹脂積層體。

【0053】 前述接著用樹脂積層體是僅在前述基材層的單面具有前述接著層樹脂層的情況時，以例如上述的 (1) 或 (2) 所舉出的方法，與被著體積層，藉由加熱、較佳為藉由加熱以及加壓，能夠與各種被著體接著。再者，前述接著層樹脂積層體是在前述基材層的雙面具有前述接著層樹脂層的情況時，以例如上述的 (1) ~ (4) 所列舉的方法，與被著體積層，藉由加熱、較佳為藉由加熱以及加壓，能夠與各種被著體接著。

【0054】 以上，基於本發明的較佳實施型態而進行說明，惟本發明並非受限於上述實施型態，在不超脫本發明的要旨的範圍內能夠進行各種改變。

實施例

【0055】 以下根據實施例具體說明本發明。

【0056】 (接著膜)

調配表1所示的組合物1~9的接著用樹脂組合物，製造表2所示的層結構的接著膜。

無基材層 (組合物1~4、6、8、9) 的情況時，將酸改質聚烯烴樹脂 (A)、樹脂系化合物 (B)、及熱可塑性彈性體樹脂 (C) 以240°C進行2分鐘熔融混練後，經由擠壓成形而成形為150 μ m的方法，製造由單層的接著層所構成的接著膜。

【0057】 具有基材層 (組合物5、7) 的情況時，將酸改質聚烯烴樹脂 (A) 及樹脂系化合物 (B) 溶解於甲苯及甲基乙基酮 (MEK) 的混合溶劑，調配接著

用樹脂組合物的塗佈液之後，在厚度為140 μm 的聚丙烯（PP）膜的電暈處理面上，藉由輥塗佈機將前述塗佈液以乾燥後成為厚度10 μm 的方式進行塗佈，使其在110 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥2分鐘，藉此製造由基材層及接著層所構成之2層的接著膜。

【0058】 [表1]

	A 成分		B 成分		C 成分	
	成分	調配比 [重量份]	成分	調配比 [重量份]	成分	調配比 [重量份]
組合物 1	(A)-1	97	(B)-1	3	(C)-1	0
組合物 2	(A)-1	85	(B)-1	15	(C)-1	0
組合物 3	(A)-1	87	(B)-1	3	(C)-1	10
組合物 4	(A)-1	97	(B)-2	3	(C)-1	0
組合物 5	(A)-2	97	(B)-2	3	(C)-1	0
組合物 6	(A)-1	100	(B)-1	0	(C)-1	0
組合物 7	(A)-1	0	(B)-1	100	(C)-1	0
組合物 8	(A)-1	70	(B)-1	30	(C)-1	0
組合物 9	(A)-1	87	(B)-3	3	(C)-1	10

【0059】 表1中所使用的簡稱的含意如下所述。

「(A)-1」：順丁烯二酸改質聚丙烯（酸加成0.1質量%、熔點140 $^{\circ}\text{C}$ ）

「(A)-2」：順丁烯二酸改質聚烯烴（酸加成1.1質量%、熔點80 $^{\circ}\text{C}$ ）

「(B)-1」：雙酚A型環氧（重量平均分子量900、1分子中的羥基2個、環氧基2個）

「(B)-2」：雙酚A型酚醛型環氧（重量平均分子量900、1分子中的羥基2個、環氧基2個）

「(B)-3」：雙酚A型環氧（重量平均分子量370、1分子中的羥基0個、環氧基2個）

「(C)-1」：丙烯- α -烯烴共聚物彈性體（軟化點70°C）

【0060】 （接著強度的測定方法）

以Nafion（註冊商標）NRE-212（厚度0.002英寸）作為被著體，加工為50mm×50mm的尺寸，於接著膜重疊被著體、從被著體側加熱壓著製作試驗片。對於前述被著體，以拉伸速度300mm/分、寬度15mm、180°剝離，測定接著膜的接著強度。加熱壓著的條件為溫度170°C、壓力0.1MPa、10秒進行加熱及加壓。接著強度為5N/15mm以上時評價為「○」，3N/15mm以上、小於5N/15mm時評價為「△」，小於3N/15mm時評價為「×」。

【0061】 （耐水性的評價方法）

與接著強度的評價方法同樣地製作試驗片，浸漬於水溫為90°C的水中300小時，測定接著強度。水浸漬後的接著強度為5N/15mm以上時評價為「○」，3N/15mm以上小於5N/15mm時評價為「△」，小於3N/15mm時評價為「×」。

【0062】 [表2]

	層結構			評價	
	接著層	基材層		接著強度 [N/15mm]	水浸漬後 接著強度 [N/15mm]
	厚度 [μ m]	材質	厚度 [μ m]		
組合物 1	150	無	-	7.4	7.7
組合物 2	150	無	-	7.8	7.5
組合物 3	150	無	-	7.4	7.3
組合物 4	150	無	-	7.5	7.2
組合物 5	10	PP (corona)	140	7.5	7.6
組合物 6	150	無	-	0	0
組合物 7	10	PP (corona)	140	0	0
組合物 8	150	無	-	3.7	0
組合物 9	150	無	-	4.5	0

【0063】 將接著膜的評價結果顯示於表2。使用組合物1~5的接著用樹脂組合物的接著膜，不僅在水浸漬前、在水浸漬後也具備充分的接著強度。使用組合物6~7的接著用樹脂組合物的接著膜，對電解質膜不具有接著性。使用組合物8~9的接著用樹脂組合物的接著膜，在水浸漬後、對於電解質膜不具有接著性。

產業上的可利用性

【0064】 本發明能夠提供對於具有電解質膜的被著體，具有優良的接著力，由於由單純的組成形成，能夠容易地製造電解質膜接著用樹脂組合物、電解質膜接著用樹脂膜、及電解質膜接著用樹脂膜的製造方法，因此產業上的利用價值大。

【符號說明】

【0065】

10:單層的接著膜

10A:多層的接著膜

11:接著層

12:基材層

21:被著體

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種電解質膜接著用樹脂組合物，其為使用於電解質膜的接著之電解質膜接著用樹脂組合物，其特徵在於，

含有酸改質聚烯烴樹脂（A）及樹脂系化合物（B）作為必須成分，其中樹脂系化合物（B）在1分子中具有2個以上與前述電解質膜的官能基反應的官能基，且1分子中具有4個以上與前述酸改質聚烯烴樹脂（A）的酸官能基反應的官能基，

前述樹脂系化合物（B）具有環氧基及羥基、或僅有環氧基作為官能基，

前述電解質膜接著用樹脂組合物的固含量100重量份中，含有前述樹脂系化合物（B）1~25重量份的範圍內，

含有將前述酸改質聚烯烴樹脂（A）的酸官能基、及前述樹脂系化合物（B）的官能基進行接枝聚合而獲得的接枝共聚物（G），

前述接枝共聚物（G）為使前述酸改質聚烯烴樹脂（A）與前述樹脂系化合物（B）進行熔融接枝聚合而形成。

【請求項2】 如請求項1所述之電解質膜接著用樹脂組合物，其中前述樹脂系化合物（B）為環氧樹脂或苯氧基樹脂。

【請求項3】 如請求項1或2所述之電解質膜接著用樹脂組合物，其中前述電解質膜接著用樹脂組合物的固含量100重量份中，含有熱可塑性彈性體樹脂（C）1~15重量份的範圍內。

【請求項4】 一種電解質膜接著用樹脂膜，其特徵在於，由請求項1~3中任一項所述之電解質膜接著用樹脂組合物製膜成膜狀而成。

【請求項5】 一種電解質膜接著用樹脂膜，其特徵在於，將由請求項1~3中

任一項所述之電解質膜接著用樹脂組合物形成的接著層積層於基材層的至少一面而成。

【請求項6】 一種電解質膜接著用樹脂膜的製造方法，其特徵在於，藉由將請求項1~3中任一項所述之電解質膜接著用樹脂組合物進行熔融混練，擠壓成形而製膜成膜狀。

【請求項7】 一種電解質膜接著用樹脂膜的製造方法，其特徵在於將請求項1~3中任一項所述之電解質膜接著用樹脂組合物溶解於溶劑中而塗佈。

【發明圖式】

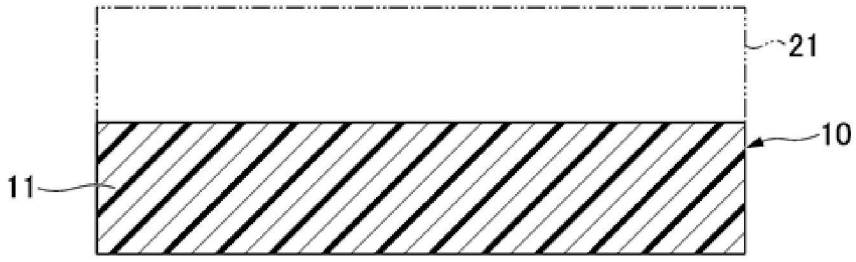


圖1

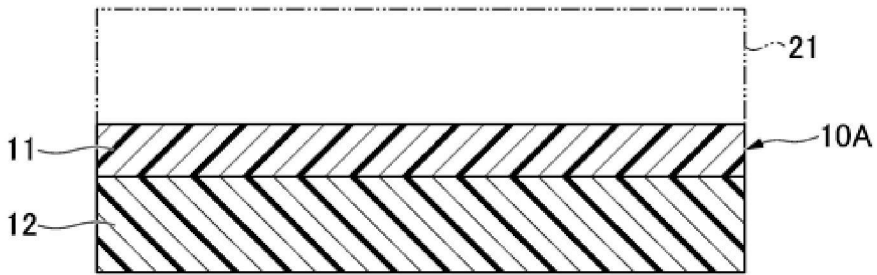


圖2