

(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11月3日(03.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/230938 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 7/35 (2018.01) C09J 151/06 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09J 201/00 (2006.01)
C09J 123/26 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/019093

(22) 国際出願日: 2022年4月27日(27.04.2022)

(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 2021-075960 2021年4月28日(28.04.2021) 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).

(72) 発明者: 今堀 誠(IMAHORI Makoto); 〒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). 岩槻 圭悟(IWATSUKI Keigo); 〒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). 津田 隆(TSUDA Takashi); 〒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).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(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,

(54) Title: MULTI-LAYER SHEET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 多層シート及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a multi-layer sheet comprising: an adhesive agent layer that contains an acid modified polyolefin; and a base material layer that contains a polyphenylene ether. The peeling strength of the adhesive agent layer and the base material layer is high. This multi-layer sheet is characterized by comprising: a base material layer (A) which contains 40-99.9 mass% polyphenylene ether (a1), 0-59.9 mass% polystyrene (a2), and an amino-group-containing polymer (a3); and an adhesive agent layer (B) which contains an acid modified polyolefin.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、酸変性ポリオレフィンを含む接着剤層とポリフェニレンエーテルを含む基材層とを含み、接着剤層及び基材層の剥離強度が高い多層シートを提供することにある。本発明の多層シートは、ポリフェニレンエーテル(a1)40~99.9質量%、ポリスチレン(a2)0~59.9質量%、及びアミノ基含有ポリマー(a3)を含む基材層(A)と、酸変性ポリオレフィンを含む接着剤層(B)と、を含むことを特徴とする。



WO 2022/230938 A1

明 細 書

発明の名称：多層シート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、各種部品の接着や封止に利用でき、それ自体をシート状部材として使用できる、接着性と耐熱性に優れた多層シート及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、ホットメルト型接着剤組成物は、接着性フィルム又はシート（以下、まとめて「接着性部材」という。）として、ノートパソコン、スマートフォン、タブレット及び自動車等に組み込まれるリチウムイオン電池及び燃料電池等の化学電池、並びに太陽電池及びキャパシタ（コンデンサ）等の物理電池に使用されるようになってきている。これら電池の構成部材の基材に用いられる、鉄、アルミニウム、チタン及びその他金属、並びにそれらの合金等の金属基材を接着するために、酸により変性されたオレフィン系熱可塑性樹脂（以下、「酸変性ポリオレフィン」ともいう）を主成分とするホットメルト型接着剤組成物を用いると、比較的良好な接着力が得られることが知られている。

[0003] 電池用途では、接着力に加えて電池の構成材料への耐久性もホットメルト型接着剤組成物に要求される。リチウムイオン電池においては、電解質として用いるヘキサフルオロリン酸リチウムが水分と反応してフッ酸が発生する場合があります。また、燃料電池においては、電池の構成部材である電解質膜からフッ酸等の酸が発生する場合があります。耐酸性が要求される。更に、リチウムイオン電池においては、電解質の溶剤として用いるエチレンカーボネート又はジエチルカーボネート等に対する耐久性、ニッケル水素電池においては、強アルカリ水溶液に対する耐久性が必要となる。また、燃料電池においては、発電により発熱した電池を冷却する目的で、電池内部にエチレングリコール又はプロピレングリコール等を含む冷却液を循環させるため、前記エチ

レングリコール等に対する耐久性も要求されている。

[0004] 特許文献1には、特定性状を満たす低粘度プロピレン系ベースポリマー50～99質量%と、特定性状を満たす酸変性プロピレン系エラストマー1～50質量%から構成される樹脂組成物、並びに当該樹脂組成物を含んでなるホットメルト接着剤が開示されている。これは、ポリオレフィン系基材への付着性に優れると同時に、金属基材との接着力にも優れるものである。特許文献2には金属とナイロン系樹脂の接着剤として、酸変性ポリプロピレンが記載されている。

[0005] 酸変性ポリオレフィン系接着性フィルム又はシートを基材層上に積層して多層シートとすることで、更に高性能・高機能な接着性部材を得ることも可能である。この多層シートの基材層には剛性や耐熱性に優れたエンジニアリングプラスチックが用いられる。酸変性ポリオレフィン系接着剤をこのような多層シートとすることで、強度や剛性、ガスバリア性、耐薬品性、耐酸・アルカリ性、耐熱性等が向上し、上述したリチウムイオン電池や燃料電池等、これらの耐久性が求められる用途に好適に用いることができる。また、多層シートをリチウムイオン電池や燃料電池の接着性部材に用いることで、構成部材や部品数を低減することが可能となり、コスト低減や生産性の向上も可能となる。

[0006] 多層シートの基材に用いられるエンジニアリングプラスチックとして、耐熱性、剛性、寸法安定性、コストの点からポリエチレンナフタレート、シクロオレフィンポリマー等の耐熱性ポリオレフィン、ポリフェニレンエーテル系アロイ、芳香族ポリアミド樹脂等が用いられてきた。例えば、特許文献3には、第1シートと第2シートとが積層されている電子機器の封止用積層シートであって、前記第1シートが酸変性ポリオレフィン系熱可塑性樹脂を含み、前記第2シートが、前記第1シートよりも高い融点を有し、前記第1シートに対する前記第2シートの25℃におけるピール強度が0.5～10.0 [N/15mm]であることを特徴とする電子機器の封止用積層シートが記載されている。特許文献3には、第2シートの具体例としてポリエチレン

ナフタレートが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2013-060521号公報
特許文献2：特開2017-109613号公報
特許文献3：国際公開第2011/013389号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 上記の通り、酸変性ポリオレフィンを含む接着剤層と、ポリエチレンナフタレート、シクロオレフィンポリマー等の耐熱性ポリオレフィン、ポリフェニレンエーテル、芳香族ポリアミド樹脂等のエンジニアリングプラスチックを含む基材層とを積層した多層シートが接着性部材として使用されている。しかしながら、ポリエチレンナフタレートや芳香族ポリアミド樹脂は長期使用時に加水分解し、水分と接触する環境下での耐久性に問題があった。シクロオレフィンポリマーは軟化点が十分高くないため圧着温度が制約されるという問題があった。また、シクロオレフィンポリマーは強靱性も低いため長期の使用で割れ等の問題が起きやすかった。
- [0009] ポリフェニレンエーテルには他のエンジニアリングプラスチックに見られるような長期使用時の劣化に関する問題はあまり見られない。しかしながら、ポリフェニレンエーテルは、接着剤層に使用する酸変性ポリオレフィンと接着せず、容易に層間剥離してしまうという問題があった。
- [0010] 本発明が解決しようとする課題は、酸変性ポリオレフィンを含む接着剤層とポリフェニレンエーテルを含む基材層とを含み、接着剤層及び基材層の剥離強度が高い多層シート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、酸変性ポリオレフィンを含む接着剤層とポリフェニレンエーテルを含む基材層とを含む多層シートを開発する上で、上記の課題を解決

するために鋭意検討した。具体的にはポリフェニレンエーテルを含む基材層に官能基を導入した多層シートを種々検討して本発明を完成することができた。

[0012] 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] ポリフェニレンエーテル (a 1) 40～99.9質量%、ポリスチレン (a 2) 0～59.9質量%、及びアミノ基含有ポリマー (a 3) を含む基材層 (A) と、

酸変性ポリオレフィンを含む接着剤層 (B) と、
を含む多層シート。

[2] 基材層 (A) におけるアミノ基含有ポリマー (a 3) の含有量が2～40質量%である、[1] に記載の多層シート。

[3] 基材層 (A) の軟化点が175℃以上である、[1] 又は [2] に記載の多層シート。

[4] 基材層 (A) の160℃における貯蔵弾性率が500MPa以上である、[1]～[3] のいずれか1項に記載の多層シート。

[5] 基材層 (A) のアミノ基含有ポリマー (a 3) が末端にアミノ基を有するポリスチレン鎖を含む、[1]～[4] のいずれか1項に記載の多層シート。

[6] 基材層 (A) のアミノ基含有ポリマー (a 3) がスチレン-ジエン-スチレンブロック共重合体である、[5] に記載の多層シート。

[7] 酸変性ポリオレフィンが無水マレイン酸変性ポリオレフィンである、
[1]～[6] のいずれか1項に記載の多層シート。

[8] 基材層 (A) が50～300μmの厚みを有し、接着剤層 (B) が10～100μmの厚みを有する、[1]～[7] のいずれか1項に記載の多層シート。

[9] ポリフェニレンエーテル (a 1) 40～99.9質量%、ポリスチレ

ン（a2）0～59.9質量%、及びアミノ基含有ポリマー（a3）を含む基材層（A）と、酸変性ポリオレフィンを含む接着剤層（B）と、を160℃以上の熔融状態で接触させる工程を含む、多層シートの製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、酸変性ポリオレフィンを含む接着剤層とポリフェニレンエーテルを含む基材層とを含み、接着剤層及び基材層の剥離強度が高い多層シートを提供できる。

[0014] アミノ基含有ポリマー（a3）を含む基材層（A）と、酸変性ポリオレフィンを含む接着剤層（B）とを含むことで、接着力と耐熱性に優れた多層シートを製造できる。これにより高性能かつ経済的なシート状電池の部材等を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]エチレン単位とプロピレン単位の吸光度比率を質量比率に変換するための検量線である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の多層シートは、ポリフェニレンエーテル（a1）を含む基材層（A）及び酸変性ポリオレフィンを含む接着剤層（B）を含む。基材層（A）は中間層又は表面層であり、接着剤層（B）は表面層である。ここで、表面層は上表面及び下表面の何れかに配置される層であり、中間層は表面層以外の層である。接着剤層（B）が一方の表面層にのみ設けられる場合には、中間層は存在しなくてもよく、基材層（A）及び接着剤層（B）は共に表面層であってよい。典型的な層構成としては、基材層（A）／接着剤層（B）の2層シート及び接着剤層（B）／基材層（A）／接着剤層（B）の3層シートが挙げられる。基材層（A）と接着剤層（B）との界面強度が不十分である場合、両層の間にタイ層（C）を設けてもよい。タイ層（C）は基材層（A）と接着剤層（B）を強固に接着する層である。タイ層（C）を設けた場合の典型的な層構成としては、基材層（A）／タイ層（C）／接着剤層（B）の3層シート及び接着剤層（B）／タイ層（C）／基材層（A）／タイ層

(C) / 接着剤層 (B) の5層シートが挙げられる。本発明の一実施形態においては、基材層 (A) と接着剤層 (B) とはタイ層 (C) を介せずに直接接触していることが好ましい。本発明の一実施形態においては、タイ層 (C) は、カルボン酸やカルボン酸無水物等のアミノ基と結合可能な官能基を含んでよい。例えば、タイ層 (C) は酸変性ポリオレフィンを含む層であってよい。

[0017] 基材層 (A) はポリフェニレンエーテル (a 1) を含む。ポリフェニレンエーテル (a 1) は基材層 (A) の40~99.9質量%を占める主成分であってよい。基材層 (A) 中のポリフェニレンエーテル (a 1) の質量比率は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、特に好ましくは70質量%以上である。ポリフェニレンエーテル (a 1) の質量比率がこのような範囲内にあることで、多層シートの耐熱性を向上できる。基材層 (A) 中のポリフェニレンエーテル (a 1) の質量比率は、好ましくは98質量%以下、より好ましくは95質量%以下である。ポリフェニレンエーテル (a 1) の質量比率がこのような範囲内にあることで、多層シートの成形性を向上できる。

[0018] 基材層 (A) はポリスチレン (a 2) をさらに含んでよい。ポリスチレン (a 2) はアミノ基含有ポリマー (a 3) とは異なるものであり、アミノ基は含まない。ポリスチレン (a 2) は基材層 (A) の0~55.9質量%を占める副成分であってよい。ポリスチレン (a 2) は任意成分であり、基材層 (A) はポリスチレン (a 2) を含まなくてもよい。基材層 (A) 中のポリスチレン (a 2) の質量比率は、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、特に好ましくは30質量%以下である。ポリスチレン (a 2) の質量比率がこのような範囲内にあることで、多層シートの耐熱性を向上できる。

[0019] ポリスチレン (a 2) としては、スチレンのみの重合体である汎用ポリスチレン (GPPS)、GPPSにゴムを加え耐衝撃性を持たせた耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) が代表的であるが、スチレンとアクリロニトリル又

は(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体も使用できる。ポリスチレン(a2)として使用される共重合体はスチレンに由来する単量体単位を主成分(例えば、全単量体単位の50質量%以上)として含むものである。ポリスチレン(a2)が共重合体である場合、ポリスチレン(a2)におけるスチレン以外のモノマーに由来する単量体単位の質量比率は好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下である。モノマーに由来する単量体単位の質量比率が20質量%以下であることで、ポリフェニレンエーテル(a1)との相溶性が向上し、相分離を防止できる。

[0020] 基材層(A)中のポリフェニレンエーテル(a1)及びポリスチレン(a2)の総量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上である。基材層(A)中のポリフェニレンエーテル(a1)及びポリスチレン(a2)の総量は、好ましくは99.9質量%以下、より好ましくは98質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下である。

[0021] 基材層(A)はさらにアミノ基含有ポリマー(a3)を含む。基材層(A)中のアミノ基含有ポリマー(a3)の質量比率は、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、特に好ましくは5質量%以上である。アミノ基含有ポリマー(a3)の質量比率がこのような範囲内にあることで、アミノ基含有ポリマー(a3)が接着剤層(B)中の酸変性ポリオレフィンと十分に反応し、これにより層間接着力を向上できる。基材層(A)中のアミノ基含有ポリマー(a3)の質量比率は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。アミノ基含有ポリマー(a3)の質量比率がこのような範囲内にあることで、基材の耐熱性を維持でき、多層シートの成形性を向上できる。

[0022] アミノ基含有ポリマー(a3)はアミノ基を有するものであれば特に限定されるものではない。アミノ基含有ポリマー(a3)の重量平均分子量は、好ましくは1000以上である。アミノ基含有ポリマー(a3)の重量平均分子量は、好ましくは200000以下である。重量平均分子量が1000

以上において成形性や熱安定性が向上し、重量平均分子量が200000以下において接着剤層（B）又はタイ層（C）との接着力が向上する。重量平均分子量がこのような範囲内であることで、基材層（A）の物性と接着剤層（B）との接着性を両立することができる。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（GPC）を用いて得られた標準ポリスチレン換算値である。

[0023] アミノ基含有ポリマー（a3）は、好ましくは、分子末端にアミノ基を有するポリマーであり、さらに好ましくは、末端にアミノ基を有するポリスチレン鎖を含むポリマーであり、特に好ましくは末端にアミノ基を有する分子量1000以上のポリスチレン鎖を含むポリマーである。分子末端にアミノ基を有するポリマーにおいて、アミノ基は方末端のみに存在しても、両末端に素材してもよい。末端アミノ基としては一級アミン又は二級アミンを好ましく利用できる。

[0024] 末端にアミノ基を有するポリスチレン鎖の合成法としては、アニオンリビング重合又はラジカルリビング重合後に活性末端を変性剤で末端封鎖する方法や、アミノ基を持つ連鎖移動剤の存在下でスチレンをラジカル重合する方法が挙げられる。

[0025] リビング重合後に活性末端に変性剤でアミノ基を導入する方法で合成されるポリマーは、スチレンのホモポリマーに限定されず、スチレン鎖を含むブロック共重合体であってもよい。ただしブロック共重合体の場合、アミノ基が結合する連鎖はスチレン鎖であることが好ましい。市販品として入手し易い点からは、末端にアミノ基を有するスチレン-ジエン系ブロック共重合体が好ましく用いられる。

[0026] アニオンリビング重合後に活性末端を変性剤で末端封鎖する方法の一例としては、炭化水素溶媒中、ブチルリチウム等の開始剤でスチレンをアニオン重合し、重合終了後に1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の変性剤を添加し末端アニオンに付加反応させた後、反応生成物をプロトンで処理する方法が挙げられる。スチレン-ジエン系ブロック共重合体の場合は、第

一段階でブタジエン等のジエンをアニオン重合し、第二段階でスチレンを仕込んでアニオン重合し、同様に変性剤を添加してアミノ基を導入できる。スチレン-ジエン系ブロック共重合体としては、スチレン-ジエンジブロック共重合体やスチレン-ジエン-スチレントリブロック共重合体に代表される、末端鎖にポリスチレンブロックを有するブロック共重合体が好ましく用いられる。市販品の入手のし易さからトリブロック共重合体が特に好ましく用いられる。

[0027] ポリジエンブロックの具体例としては、ポリブタジエンやその水素添加物であるポリ(エチレン-ブチレン)、ポリイソプレンやその水素添加物であるポリ(エチレン-プロピレン)、ポリブタジエンの部分水素添加物であるポリ(ブタジエン-ブチレン)などが挙げられる。

[0028] アミノ基を持つ連鎖移動剤の存在下でスチレンをラジカル重合する方法の例としては、2-アミノエチンチオールやその塩酸塩を連鎖移動剤に使用し、有機溶媒中でアゾ開始剤又は有機過酸化物を用いてスチレンをラジカル重合させる方法が挙げられる。連鎖移動剤に塩酸塩を用いた場合は当量のアルカリで中和しアミンに変換する。

[0029] 基材層(A)のアミノ基濃度は、好ましくは $1\ \mu\text{eq}$ 以上、より好ましくは $5\ \mu\text{eq}$ 以上である。アミノ基の濃度がこの範囲内となることで、接着剤層(B)又はタイ層(C)との層間接着力を向上できる。基材層(A)のアミノ基濃度は、好ましくは $200\ \mu\text{eq}$ 以下、より好ましくは $100\ \mu\text{eq}$ 以下である。アミノ基の濃度がこの範囲内となることで、基材層(A)の耐熱性を向上でき、着色などのトラブルを防止できる。

[0030] 基材層(A)には、低温での強靱性及び成形安定性の向上、並びに接着剤層(B)又はタイ層(C)との接着性改良等を目的として、(a1)~(a3)以外のポリマー(以下、その他のポリマー(A)という)を添加することができる。

[0031] その他のポリマー(A)としては、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン-イソプレン-スチレ

ンブロック共重合体及びその水素添加物等のスチレン系ブロック共重合体、ポリオレフィンにスチレン単独重合体又は共重合体をグラフトさせたグラフト共重合体等が挙げられる。これらの共重合体はスチレン単位を副成分（例えば、全単量体単位の40質量%以下）として含むものである。ポリスチレン鎖を持つことで、その他のポリマー（A）がポリフェニレンエーテル（a1）と高い混和性を有することが可能となる。

[0032] その他のポリマー（A）として、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の未変性のポリオレフィンを使用してもよい。基材層（A）がポリオレフィンを含むことによって同じポリオレフィン系樹脂を含有する接着剤層（B）又はタイ層（C）との接着力の改善が期待できる。これらのポリオレフィンがポリフェニレンエーテル（a1）と全く相溶しないため、前述したスチレン単位を含む共重合体を相溶化剤として併用することが好ましい。

[0033] その他のポリマー（A）を使用する場合において、基材層（A）中のその他のポリマー（A）の含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、特に好ましくは3質量%以上である。添加量がこのような範囲にある場合に、その他のポリマー（A）による改良効果が高まる。

[0034] その他のポリマー（A）を使用する場合において、基材層（A）中のその他のポリマー（A）の含有量は、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、特に好ましくは10質量%以下である。添加量がこのような範囲にある場合に、多層シートが高い耐熱性及び高温での高い接着力を有することができる。

[0035] 基材層（A）の軟化点は、好ましくは175℃以上、より好ましくは180℃以上、特に好ましくは185℃以上である。軟化点がこの範囲内であることで、多層シートの耐熱性が向上する。

[0036] 基材層（A）の160℃における貯蔵弾性率が500MPa以上であることが好ましい。基材層（A）の170℃における貯蔵弾性率が500MPa以上であることが更に好ましい。該温度域の貯蔵弾性率が500MPa以上

であると、接着時の熱圧着による多層シートの変形・損傷を防止できる。

[0037] ここで、本発明における軟化点と貯蔵弾性率は引張粘弾性装置（日立ハイテクサンエンス社製DMS 6100）を用いて求めた値である。具体的には、周波数1 Hz、昇温速度2°C/分で室温から250°Cまで昇温し、貯蔵弾性率・損失弾性率・ $\tan \Delta$ の温度による変化を記録する。本発明でいう軟化点とは、 $\tan \Delta$ の値が最高値を示した温度を意味する。

[0038] 基材層（A）のメルトフローレートは、好ましくは1 g/10 min以上、より好ましくは2 g/10 min以上である。基材層（A）のメルトフローレートは、好ましくは50 g/10 min以下、より好ましくは30 g/10 min以下である。基材層（A）のメルトフローレートが下限値以下では溶融粘度が高くシート成形が困難になり、上限値以上では溶融張力が低すぎてやはりシート成形が困難になる。

[0039] ここで、メルトフローレートとは、JIS K7210:2014に準拠して測定した値である。基材層（A）のメルトフローレートは、樹脂温度300°C、荷重2.16 kgにて測定されたものである。

[0040] 基材層（A）は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充てん剤、補強用繊維、離型剤、加工助剤、難燃剤、可塑剤、造核剤、帯電防止剤、顔料、染料、発泡剤、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される添加剤をさらに含んでもよい。

[0041] 接着剤層（B）は酸変性ポリオレフィンを含む。酸変性ポリオレフィンは、未変性のポリオレフィン（以降、単に「ポリオレフィン」とも記載する。）が、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される酸化合物でグラフト変性されたものである。

[0042] ポリオレフィンを構成する単量体単位としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系モノマー、スチレン等の芳香族ビニル化合物、及びこれらの組み合わせから成る群より選択されるモノマーに由来する単量体単位が挙げられる。モ

ノマーの炭素数は、好ましくは2～10、より好ましくは2～5である。

[0043] これらの中でも、ポリエチレン及びポリプロピレンのポリマーブレンド、エチレン-プロピレン共重合体、並びにそれらの組み合わせから成る群より選択されるポリオレフィンが、被着体への高い接着力を有するため好ましい。

[0044] ポリエチレンは、エチレン単位を主成分として含むポリマーであり、単体重合体でも、共重合体でもよい。共重合体である場合、ポリエチレンにおけるエチレン単位の含有量は好ましくは50質量%以上であり、70質量%以上であってもよい。ポリエチレンの具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等の単体重合体、エチレン-ジエンモノマー共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体等の共重合体、塩素化ポリエチレン等のハロゲン変性体等が挙げられる。

[0045] ポリプロピレンは、プロピレン単位を主成分として含むポリマーであり、単体重合体でも、共重合体でもよい。共重合体である場合、ポリプロピレンにおけるプロピレン単位の含有量は好ましくは50質量%以上であり、70質量%以上であってもよい。ポリプロピレンの具体例としては、非晶性ポリプロピレン、結晶性ポリプロピレン等の単体重合体、プロピレン-ジエンモノマー共重合体等の共重合体、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン変性体等が挙げられる。

[0046] エチレン-プロピレン共重合体は、エチレン単位とプロピレン単位を含むポリマーであり、エチレン単位とプロピレン単位のみから構成されてもよく、エチレン単位とプロピレン単位に加えてその他の単量体単位をさらに含んでもよい。その他の単量体単位を含むエチレン-プロピレン共重合体としては、例えば、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー共重合体が挙げられる。エチレン-プロピレン共重合体におけるエチレン単位とプロピレン単位の総量は好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上であり、100

質量%であってもよい。

[0047] ポリオレフィンには、これらの樹脂の複数成分からなる物理的ブレンドの他、成形機内にて異種高分子間で官能基を反応させた反応ブレンド、複数セグメントから成るグラフト共重合体やブロック共重合体、これらを相溶化剤として用いた物理的ブレンドをマイクロ分散させた組成物等も包含される。

[0048] ポリオレフィンに含まれる全単量体単位において、エチレン単位とプロピレン単位の合計量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上であり、100質量%であってもよい。

[0049] ポリオレフィンに含まれるエチレン単位とプロピレン単位の質量比率（エチレン単位／プロピレン単位）は、好ましくは10／90～40／60であり、より好ましくは15／85～35／65である。エチレン単位の質量比率がこの範囲の下限値以上であることで、酸変性ポリオレフィンの熱圧着性が向上し、接着力を向上できる。エチレン単位の質量比率がこの範囲の上限値以下であることで、高温での接着力を向上できる。エチレン単位とプロピレン単位の質量比率を上を示した範囲内とすることによって、高温での接着耐久性と低温での接着耐久性を両立させることができる。なお、ポリオレフィンがポリエチレン及びポリプロピレンのポリマーブレンドである場合に、「ポリオレフィンに含まれるエチレン単位とプロピレン単位の質量比率」は、ポリエチレン及びポリプロピレンに含まれる全てのエチレン単位とプロピレン単位におけるエチレン単位とプロピレン単位の質量比率を意味する。

[0050] エチレン単位及びプロピレン単位の質量比率は、IRスペクトルにおけるポリエチレンの特性吸収（ 719 cm^{-1} ）とポリプロピレンの特性吸収（ 1167 cm^{-1} ）の吸光度比率から決定される。具体的には、エチレン単位とプロピレン単位の吸光度比率を質量比率に変換するための検量線を利用する。検量線は市販のポリエチレンとポリプロピレンを各種の比率で配合し、配合比率と吸光度比率をプロットして作成できる。具体的には後述する実施例を参照されたい。

- [0051] ポリエチレン、ポリプロピレン及びエチレン-プロピレン共重合体は、エチレン単位及びプロピレン単位以外の単量体単位を含んでもよい。エチレン単位及びプロピレン単位以外の単量体単位を形成するその他のモノマーの例としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系モノマー、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸及びその誘導体、スチレン等の芳香族ビニル化合物等が挙げられる。ポリオレフィンにおけるエチレン単位及びプロピレン単位以外の単量体単位の含有量は、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、特に好ましくは10質量%以下である。このような範囲にエチレン単位及びプロピレン単位以外の単量体単位の含有量があると、ポリオレフィンの耐水性、耐薬品性、耐久性等の特性が高まるとともに、ポリオレフィンを低コストで製造することが可能となる。
- [0052] ポリオレフィンの製造方法としては、重合触媒を用いる公知の製造方法が挙げられる。重合触媒としてはチーグラ-触媒やメタロセン触媒が挙げられ、重合方法としてはスラリー重合や気相重合が挙げられる。ポリプロピレンブロックポリマーと称される耐衝撃性ポリプロピレンは、実質的にポリプロピレンとプロピレン-エチレンランダム共重合体の混合物であり、プロピレンの単独重合体を得る第一工程とプロピレン-エチレンランダム共重合体を得る第二工程から成るプロセスで製造できる。
- [0053] 酸変性ポリオレフィンを製造する際に用いる酸化合物は、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される。
- [0054] 不飽和カルボン酸は、エチレン性二重結合及びカルボン酸基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及び不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。これらの酸化合物は、1種のみを使用しても、2種以上を併用してもよい。

- [0055] 不飽和モノカルボン酸の具体例としては、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。
- [0056] 不飽和ジカルボン酸の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ナジック酸及びエンディック酸等が挙げられる。
- [0057] 不飽和カルボン酸無水物は、エチレン性二重結合及びカルボン酸無水物基を同一分子内に持つ化合物であり、前記不飽和ジカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。不飽和ジカルボン酸の酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、無水フマル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ナジック酸及び無水エンディック酸等が挙げられる。
- [0058] これらの中で、変性効果が高いことから、マレイン酸及び無水マレイン酸が好ましく用いられ、無水マレイン酸が特に好ましく用いられる。
- [0059] グラフト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、有機過酸化物又は脂肪族アゾ化合物等のラジカル重合開始剤の存在下で、酸化合物を、ポリオレフィンとともに溶融状態又は溶液状態でグラフト反応させる方法が挙げられる。
- [0060] グラフト反応の温度は、溶液状態で反応させる場合は80～160℃、溶融状態で反応させる場合は150～300℃が好ましい。溶液状態、溶融状態それぞれにおいて、上記の反応温度範囲の下限値以上で反応率が高くなり、上記の反応温度範囲の上限値以下で樹脂の分子量低下を抑制でき、得られる酸変性ポリオレフィンの機械的強度を維持できる。
- [0061] 使用するラジカル重合開始剤は、反応温度等を考慮して、市販の有機過酸化物から選定してよい。
- [0062] グラフト変性に用いた酸化合物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、減圧留去等の公知の方法により、未反応の酸化合物を除去することが好ましい。
- [0063] 酸変性ポリオレフィンにグラフトされている酸化合物の量は、好ましくは0.2質量%以上であり、より好ましくは0.4質量%以上である。このような範囲にグラフトされた酸化合物の量がある場合には、接着剤層（B）の

接着性を高めることができる。

[0064] 酸変性ポリオレフィンにグラフトされている酸化合物の量は、好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは2質量%以下である。このような範囲にグラフトされた酸化合物の量がある場合には、分子量低下による物性低下を抑えることができる。

[0065] 本明細書において、酸変性ポリオレフィンにグラフトされている酸化合物の量は酸変性ポリオレフィンの酸価から次式で定義される。

$$\text{グラフト量 (質量\%)} = \text{酸価} \times M \times 100 / (1000 \times 56.1 \times V)$$

式中、M及びVは次式で定義される。

$$M = (\text{酸化合物の分子量}) + (\text{酸化合物中の不飽和基の数}) \times 1.008$$

V = 酸基の価数 (但し、酸無水物基を含む場合には、酸無水物基を完全に加水分解したときの酸基の価数である)

酸価は、試料1g中に含まれる酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数を示し、JIS K 0070:1992に準じて測定される。

[0066] 酸変性ポリオレフィンの融点は、好ましくは130℃以上、より好ましくは135℃以上である。このような範囲に酸変性ポリオレフィンの融点がある場合には、接着剤層(B)の耐熱性や高温での接着力を向上できる。

[0067] 酸変性ポリオレフィンの融点は、好ましくは160℃以下、より好ましくは150℃以下である。このような範囲に酸変性ポリオレフィンの融点がある場合には、良好な熱圧着性を得ることができ、また低温での接着耐久性を向上できる。

[0068] なお、本発明において融点とは、示差走査熱量計(DSC)を用い、一旦180℃で数分保持した後に0℃まで冷却し、その後毎分10℃ずつ200℃まで昇温する過程で生じる吸熱ピークの頂点の温度を意味する。

[0069] 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3g/10min以上、より好ましくは7g/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50g/10min以下、より好

ましくは30g/10min以下である。

[0070] ここで、メルトフローレートとは、JIS K7210:2014に準拠して測定した値である。接着剤層(B)のメルトフローレートは、樹脂温度230℃、荷重2.16kgにて測定されたものである。

[0071] 接着剤層(B)における酸変性ポリオレフィンの含有量は2質量%以上であってよい。例えば、酸変性ポリオレフィンは未変性のポリオレフィンと混合して使用してよく、酸変性度が高い酸変性ポリオレフィンを使用する場合には2質量%程度の少量を使用してもよい。一実施形態においては、接着剤層(B)における酸変性ポリオレフィンの含有量は好ましくは30質量%以上、より好ましくは70質量%以上、特に90質量%以上であり、100質量%であってもよい。

[0072] 接着剤層(B)には、低温での接着力、接着耐久性、成形安定性及び基材層(A)との接着性等の改良を目的として、酸変性ポリオレフィン以外のポリマー(以下、その他のポリマー(B)という)を添加することができる。その他のポリマー(B)としては、例えばスチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体及びその水素添加物、並びにスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体及びその水素添加物等のスチレン系ブロック共重合体、ポリオレフィンにスチレン単独重合体や共重合体をグラフトさせたスチレン系グラフト共重合体等が挙げられる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン及びエチレン-プロピレン共重合体等の未変性のポリオレフィンをその他のポリマー(B)として添加してもよい。

[0073] その他のポリマー(B)を使用する場合、接着剤層(B)におけるその他のポリマー(B)の含有量の下限は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、特に好ましくは3質量%以上である。添加量がこのような範囲にある場合に、その他のポリマー(B)による改良効果が高まる。

[0074] その他のポリマー(B)を使用する場合、接着剤層(B)におけるその他のポリマー(B)の含有量の上限としては、好ましくは50質量%以下、よ

り好ましくは30質量%以下、特に好ましくは10質量%以下である。添加量がこのような範囲にある場合に、接着剤層(B)が高い耐熱性及び高い高温での接着力を得ることができる。上述した通り、酸変性度が高い酸変性ポリオレフィンを使用する場合には酸変性ポリオレフィンの含有量を低減できる。このような場合に、未変性のポリオレフィンの含有量は高くてもよく、接着剤組成物における未変性のポリオレフィンの含有量の上限は98質量%であってもよい。

[0075] 接着剤層(B)は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充てん剤、補強用繊維、離型剤、加工助剤、難燃剤、可塑剤、造核剤、帯電防止剤、顔料、染料、発泡剤、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される添加剤をさらに含んでもよい。

[0076] 本発明の多層シートは被着体と強固に接着できる。多層シートの接着剤層(B)を被着体、特に厚み0.1mmのSUS304板に接着させて接合体を作製した場合、多層シートと被着体、特に厚み0.1mmのSUS304板との常温剥離強度は2N/10mm以上、より好ましくは5N/mm以上である。ここで、常温は23℃であり、常温剥離強度は後述する実施例に記載の条件にて測定される。

[0077] 基材層(A)は50~300 μ mの範囲内の厚みを有することが好ましい。基材層(A)の厚みがこの下限値以上において、十分な剛性が得られる。基材層(A)の厚みがこの上限値以下において、電池等の多層シートを組み込んだ物品の厚みへの影響を低減できる。他方、接着剤層(B)の厚みは10~100 μ mを有することが好ましい。接着剤層(B)の厚みがこの下限値以上において、接着不良の発生を抑制できる。接着剤層(B)の厚みがこの上限値以下において、多層シートからの接着剤のはみ出しを防止でき、電池等の多層シートを組み込んだ物品の不具合の発生を防止できる。このような範囲に多層シートの厚みを制御することにより、多層シート及びそれを用いた接合体が優れた接着性能、耐久性、生産性、経済性を発揮できる。

[0078] 基材層(A)及び接着剤層(B)は、一般には、それぞれ、原料である樹

脂組成物から製造される。基材層（A）及び接着剤層（B）の原料である樹脂組成物とは、それぞれ、上にて説明した基材層（A）又は接着剤層（B）の構成成分から成る、樹脂を主成分とする組成物である。樹脂組成物は、主成分となる樹脂及び必要に応じてその他の成分を、押出機、バンバリーミキサー、又は熱ロール等で熔融混練し、ダイスヘッドのノズル孔より押出されたストランドを引っ張りながら水等で冷却固化し、ペレット状に切断する方法等で製造できる。

- [0079] 基材層（A）に用いられる樹脂組成物の熔融混練の温度は、好ましくは150～320℃、より好ましくは180～300℃であり、混練時間は、通常0.5～20分であり、好ましくは1～15分である。
- [0080] 接着剤層（B）に用いられる樹脂組成物の熔融混練の温度は、好ましくは150～270℃、より好ましくは170～250℃であり、混練時間は、通常0.5～20分であり、好ましくは1～15分である。
- [0081] このようにして得られた基材層（A）に用いられる樹脂組成物及び接着剤層（B）に用いられる樹脂組成物を、従来公知の方法、例えば、圧縮成形、射出成形、押出成形、多層押出成形、異形押出成形又は中空成形により、用途に応じた各種形状の多層シートとすることができる。
- [0082] 基材層（A）、接着剤層（B）及び必要に応じてタイ層（C）は、予め各々シートとして用意したものを熱ラミネート加工して多層化してもよく、多層押出成形のようにシート化と多層化を同時に行い、多層化してもよい。いずれの場合においても、隣接する層の少なくとも一方を熔融状態として接触させることが好ましい。接触させる温度は160℃以上が好ましく、190℃以上がさらに好ましく、220℃以上が特に好ましい。接触させる温度が下限以上の場合、接着剤層（B）に含まれる酸基又は酸無水物基および基材層（A）に含まれるアミノ基が結合形成し、層間接着力が向上し得る。
- [0083] 本発明の多層シートは、生産性と製造コストの点から多層押出成形によってシート化するのが好ましい。一般の押出成形ではTダイから押し出された層状の熔融樹脂がロール等によって冷却・引き延ばされシートとなる。複数

の樹脂を同時に押し出す「共押し出し」により、多層成形が可能となる。共押し出しの具体的手法としては、Tダイの手前で樹脂を合流させる「フィードブロック法」と、単層をそれぞれマニホールド内で広げてから、Tダイの吐出口であるリップで合流させる「マルチマニホールド法」がある。本発明の多層シートの製造ではこれらいずれの手法を使用してもよく、その他の手法を使用してもよい。

[0084] 本発明の多層シートは、金属、ガラス、セラミックス又はプラスチック等各種の材料で形成されている被着体と接着できる。これにより多層シートと被着体とを含む接合体を作製できる。例えば、多層シートを含む接合体を、層状電池の部材・部品として利用できる。

[0085] 被着体として用いられる金属は、一般に知られる金属板、金属平板もしくは金属箔であってよく、鉄、銅、アルミニウム、鉛、亜鉛、チタン、クロム、ステンレス等を使用できる。これらの中でも、鉄、アルミニウム、チタン、ステンレスが特に好ましい。

[0086] 被着体として用いられるプラスチックには、各種の熱可塑性又は熱硬化性樹脂を使用できる。ガラス又はセラミックス等の無機物、金属又は炭素等のフィラー又は繊維を樹脂に複合化した複合材料を用いてもよい。

実施例

[0087] 以下に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、特段の記載がない場合には、以下において「部」は質量部を意味し、「%」は質量%を意味する。また、特段の記載がない場合には、「PPE」はポリフェニレンエーテルを、「PS」はポリスチレンを、「PP」はポリプロピレンを、「PE」はポリエチレンを、「MAH」は無水マレイン酸を各々意味する。

[0088] [接着剤層(B)]

ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体及びそれらの無水マレイン酸変性物を主な成分とする無水マレイン酸変性ポリオレフィンA~Bを用意した。無水マレイン酸変性ポリオレフィンA~BのPE/PP配合比率及び無水マレイン酸の量を以下(1)~(2)に記載の手順に

て確認した。

[0089] (1) PE/PP配合比率

市販のポリエチレン樹脂（京葉ポリエチレン株式会社製P9210）とポリプロピレン樹脂（日本ポリプロ株式会社製ウェイマックスMF X3）を、各種配合比で押出機にて熔融混練し、得られた樹脂混合物を卓上プレス成形機を使用して成形し、厚み約2mmの樹脂シートを作製した。

[0090] PerkinElmer社製Spectrum100を用いて、全反射吸収法（ATR法）で樹脂シートの切断面からIRスペクトルを得た。得られたIRスペクトルの 719 cm^{-1} （PE特性吸収）と 1167 cm^{-1} （PP特性吸収）の吸光度からPE吸光度比率を求めた。この吸光度比率と熔融混練時の配合比率をプロットして検量線を作成した。PE配合比率とPE吸光度比率の結果を表1に、プロットの結果を図1に示す。

[0091] なお、測定誤差を考慮して繰り返し数を4以上とした。このプロットの近似曲線をPE/PP配合比率を決定するための検量線として利用した。

[0092] [表1]

PE配合比率(wt%)	PE吸光度比率(%)
0	3, 1, 3, 2
10	35, 41, 36, 32, 34, 33, 38
20	43, 56, 47, 48, 50, 46, 46
30	61, 62, 61, 66, 58, 58, 57, 64, 64, 66, 64, 63, 63
50	81, 83, 83, 74, 77, 75
70	91, 92, 91, 88, 85, 89
100	100, 100, 98, 96, 99

[0093] 無水マレイン酸変性ポリオレフィンA～Bを厚み2mmの樹脂シートに成形し、その断面を測定面としてIRスペクトルを同様に測定した。得られたIRスペクトルを基に、作成した検量線を用いて無水マレイン酸変性ポリオ

レフィンA～BのPE／PP配合比率を決定した。結果を表2に示す。

[0094] (2) 無水マレイン酸の量

また、無水マレイン酸変性ポリオレフィンA～B中にグラフトされている無水マレイン酸の量を中和滴定によって定量した。中和滴定では、試料である無水マレイン酸変性ポリオレフィンA～Bをキシレンに加熱溶解し、得られた溶液を、フェノールレッドを指示薬として水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定した。滴定結果より無水マレイン酸量を算出した。無水マレイン酸量の結果を表2に示す。

[0095] (3) メルトフローレート

メルトフローレート (MFR) は、市販のメルトインデクサー (株式会社東洋精機製作所製G-02) を用いて、JIS K 7210:2014に準拠し、樹脂温度230℃、荷重2.16kgにて測定した。結果を表2に示す。

[0096] [表2]

無水マレイン酸変性 ポリオレフィン	配合比率(wt%)		MAH量 (wt%)	MFR (g/10分)
	PP	PE		
A	18	82	0.7	14.2
B	22	78	1.5	16.3

[0097] [基材層 (A)]

まず、基材層 (A) に使用する末端アミノ型ポリスチレン (AT-PS) を以下の合成例の通りに調製した。なお、その他の材料は市販品を使用した。これらの詳細は後述する。

[0098] [合成例] 末端アミノ型ポリスチレン (AT-PS) の合成

イソプロピルアルコール (IPA) 90部と蒸留水10部とからなる混合溶剤を用意した。還流冷却器、窒素導入管、温度計、滴下ロート2本及び攪拌機を備え付けたガラスフラスコに、スチレン30部、混合溶剤40部及び2-アミノエタンチオール塩酸塩1.5部を入れ、攪拌・加熱・還流させた

。一方の滴下ロートにスチレン70部、他方の滴下ロートに2-アミノエタンチオール塩酸塩3.5部、2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)(以下ABN-Eという)0.2部を混合溶剤17.5部に溶解した溶液を入れ、還流下で双方とも2時間かけて滴下した。引き続き、ABN-E0.1部及び混合溶剤2.5部から成る溶液を1時間かけて滴下し、更にABN-E0.8部及び混合溶剤40部から成る溶液を2時間かけて滴下した。その後2時間還流して重合を完結させ、2-アミノエタンチオール塩酸塩の仕込み総量と当量の水酸化ナトリウムを添加してアミンに変換した。重合液が透明になるまでメチルエチルケトンで希釈し、ここに大量のメタノールを流し込みポリスチレンを沈殿させ、ろ過・洗浄・乾燥して末端アミノ型ポリスチレンの粉末を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーから求めたポリスチレン換算分子量は、数平均分子量3000、重量平均分子量5100であった。

[0099] 下に示す表3の「基材層(A)組成」に記載される樹脂(PPE/PS及びアミノ基含有ポリマー)を表3に記載の配合比率(質量%)で熔融混練し、基材層(A)用の樹脂組成物を得た。得られた基材層(A)用の樹脂組成物のメルトフローレート、軟化点、貯蔵弾性率、クリープ量、熱変化率を以下(1)~(4)に記載の通りに測定した。組成とともに結果を表3に示す。

[0100] (1) メルトフローレート

メルトフローレート(MFR)は、市販のメルトインデクサー(株式会社東洋精機製作所製G-02)を用いて、JIS K7210:2014に準拠し、300℃、荷重2.16kgにて測定した。

[0101] (2) 軟化点と貯蔵弾性率

軟化点と貯蔵弾性率は引張粘弾性装置(日立ハイテクサンエンス社製DMS6100)を用いて求めた値である。具体的には、周波数1Hz、昇温速度2℃/分で室温から250℃まで昇温し、貯蔵弾性率、損失弾性率、及び $\tan \Delta$ の温度による変化を記録した。軟化点は、 $\tan \Delta$ の値が最高値を

示した温度とした。

[0102] (3) 圧縮クリープ試験

基材層 (A) 用の樹脂組成物を卓上プレス成形機を用いて厚み 1 mm のシート状に成形した。この樹脂シートを 10 mm × 10 mm のサイズに切り出し、5 枚重ねて厚み 5 mm の試料とした。熱プレス装置 (新東工業株式会社製デジタルプレス C Y P T - 5 0) を用い、温度 170 °C、圧力 6 MP a で 12 時間加熱し、厚み変化からクリープ量 (%) を計算した。

[0103] (4) 熱収縮試験

基材層 (A) 用の樹脂組成物を卓上プレス成形機を用いて厚み約 100 μ m のシート状に成形した。この樹脂シートを 200 mm × 100 mm のサイズに切り出し試料とした。180 °C の乾燥機内に 30 秒間、作製した試料を吊り下げ、加熱前後の寸法変化から熱変化率を計算した。熱変化率は、長辺の変化率の絶対値と短辺の変化率の絶対値の平均である。

[0104] [3 層シート]

各例において、表 3 に記載の基材層 (A) 用の樹脂組成物及び接着剤層 (B) 用の無水マレイン酸変性ポリオレフィンを用いて、以下に記載される通り 3 層シートを作製し、評価をした。

[0105] 基材層 (A) 用の樹脂組成物を、卓上プレス成形機を用いて厚み約 150 μ m の基材層 (A) とした。接着剤層 (B) 用の無水マレイン酸変性ポリオレフィンを、卓上プレス成形機を用いて厚み約 50 μ m の接着剤層 (B) とした。基材層 (A) と接着剤層 (B) とを、接着剤層 (B) / 基材層 (A) / 接着剤層 (B) の順に重ね合わせて、同様の卓上プレス成形機にて表 3 に記載の圧着温度で 10 秒間熱圧着して 3 層シートを得た。

[0106] [試験片]

被着体として厚み 0.1 mm の SUS 304 板を用い、3 層シートの両面を SUS 304 板で挟んで、精密プレス機で熱圧着 (160 °C, 10 秒, 0.3 MP a) し、接合体を作製した。この接合体を幅 10 mm の短冊状にカットして試験片とした。試験片の接着部は幅 10 mm、長さ 15 mm であつ

た。得られた試験片の常温剥離強度、温水剥離強度、及び定荷重浸漬落下時間を以下（１）～（３）に記載の通りに測定した。

[0107] （１）常温剥離試験

常温剥離試験では、インストロン社製の引張試験装置（インストロン 5564）を用いて、引張速度 50 mm/分 で SUS 304 板を剥離させ、安定した領域での剥離力を剥離強度とした。この結果を常温剥離強度（N/10 mm）として表 3 に示す。

[0108] （２）温水剥離試験

温水剥離試験では、株式会社イマダ製計測スタンド MX 2-1000 N に同社製のロードセル eDP U-50 N を取り付け、底にフックを取り付けた加熱水槽中に 95℃ の温水を満たし、試験片を浸漬した状態で剥離させて同様に剥離強度を評価した。この結果を温水剥離強度（N/10 mm）として表 3 に示す。

[0109] （３）水中での接着耐久性

水中での接着耐久性を評価するため、定荷重浸漬試験を実施した。定荷重浸漬試験は、一定の剥離荷重をかけた状態で 95℃ 温水中に試験片を保持し、SUS 304 板が剥離するまでの時間（落下時間）で接着耐久性を評価する試験法である。試験片は剥離強度の測定に用いたものと同様である。試験片の持ち手部の片方を針金で固定架台に繋ぎ、他方を錘に繋いだ。水面上に設置した固定架台から試験片を錘とともに 95℃ 温水中へぶら下げ、水中で錘により剥離荷重（1 N）を掛けた。このとき、被着体である SUS 304 板が完全に分離するまでに要した時間（落下時間）を測定した。この結果を定荷重浸漬落下時間（hr）として表 3 に示す。

[0110]

[表3]

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
基材層(A)組成	<PPE/PS>								
	1000H(%)	100	90	80					
	PX100F(%)				90	80	70	95	90
	<アミノ基含有ポリマー>								
	MP10(%)		10	20	10	20	30		
	AT-PS(%)							5	10
接着材層(B)組成	MAH変性ポリオレフィン	A	A	A	A	A	A	B	B
	MAH含有量(%)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.5	1.5
基材層(A)特性	軟化点(°C)	196	195	194	216	216	215	192	186
	160°C貯蔵弾性率(MPa)	1,985	1,526	1,248	1,480	1,269	1,005	1,720	1,470
	170°C貯蔵弾性率(MPa)	1,779	1,395	1,159	1,330	1,213	963	1,560	820
	MFR(g/10分)	5.7	6.2	6.7	4.5	4.8	5.1	5.6	7.4
基材層(A)耐熱性試験	圧縮クランプ試験/クランプ量(%)	14	18	23	20	22	26	18	29
	熱収縮試験/熱変化率(%)	0.07	0.07	0.21	0.05	0.11	0.17	0.13	0.25
3層シートの接着試験	圧着温度(°C)	260	280	280	280	280	280	280	280
	常温剥離強度(N/10mm)	<1	5.5	6.2	4.9	6.0	7.2	4.1	4.6
	温水剥離強度(N/10mm)	<1	3.8	4.1	4.0	4.3	5.2	4.0	4.5
	定荷重浸漬落下時間(hr)	<1	180	>500	283	>500	>500	212	410

[0111] 表3中の基材層(A)に使用した樹脂の詳細は以下の通りである。

1000H：旭化成株式会社製PPE-PSアロイ ザイロン1000H
、 $T_g = 184^\circ\text{C}$ (DSC)

PX100F：三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製PPE P
X100F、 $T_g = 204^\circ\text{C}$ (DSC)

MP10：旭化成株式会社製末端アミン変性水添スチレン系熱可塑性エラ
ストマー (SEBS) タフテックMP10、スチレン含量30%

AT-PS：合成例で示した方法で得た末端アミノ型ポリスチレン

[0112] 表3の結果から分かるように、アミノ基含有ポリマーを添加することによ
って接着剤層(B)との接着力及び耐久性が大幅に向上した。

産業上の利用可能性

[0113] 本発明の多層シートは、金属及びその他の材料の接着やシールに有用であ
り、得られる接合体が継続的又は断続的に水分と接触し得る用途に好適に用

いることができる。剛性や耐熱性に優れた基材層（A）を有するため、電池の構成部材として有用であり、電池の部品数やコストの低減、生産性の大幅な向上に寄与できる。

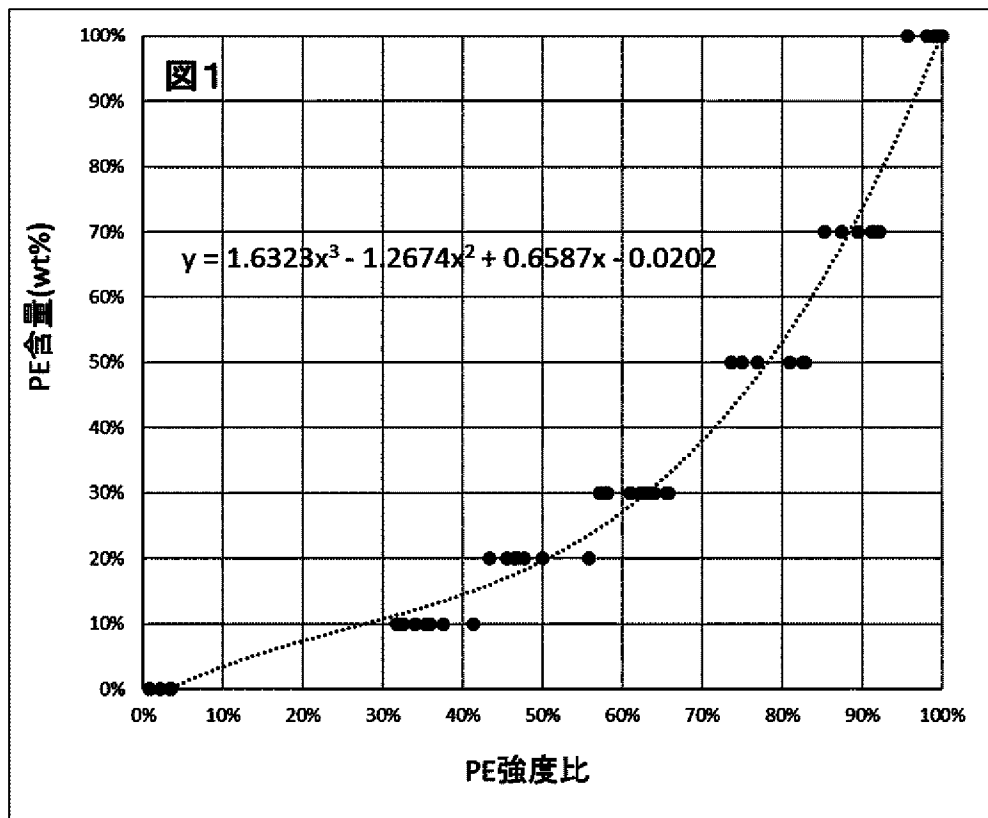
[0114] 他の用途としては、例えば金属導体又は光ファイバーを樹脂成形品で被覆した電線・ケーブル、自動車機構部品、自動車外装品、自動車内装品、給電用成形基板、光源反射用光反射板、固体メタノール電池用燃料ケース、金属パイプ用断熱材、車両用断熱材、燃料電池配水管、加飾成形品、水冷用タンク、ボイラー外装ケース、プリンターのインク周辺部品・部材、水配管、継ぎ手、二次電池アルカリ蓄電池槽、各種層状電池のガスケットシール材等が挙げられる。

[0115] 2021年4月28日に出願された日本国特許出願2021-075960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] ポリフェニレンエーテル（a1）40～99.9質量%、ポリスチレン（a2）0～59.9質量%、及びアミノ基含有ポリマー（a3）を含む基材層（A）と、
 酸変性ポリオレフィンを含む接着剤層（B）と、
 を含む多層シート。
- [請求項2] 基材層（A）におけるアミノ基含有ポリマー（a3）の含有量が2～40質量%である、請求項1に記載の多層シート。
- [請求項3] 基材層（A）の軟化点が175℃以上である、請求項1又は2に記載の多層シート。
- [請求項4] 基材層（A）の160℃における貯蔵弾性率が500MPa以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の多層シート。
- [請求項5] 基材層（A）のアミノ基含有ポリマー（a3）が末端にアミノ基を有するポリスチレン鎖を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の多層シート。
- [請求項6] 基材層（A）のアミノ基含有ポリマー（a3）がスチレン-ジエン-スチレンブロック共重合体である、請求項5に記載の多層シート。
- [請求項7] 酸変性ポリオレフィンが無水マレイン酸変性ポリオレフィンである、請求項1～6のいずれか1項に記載の多層シート。
- [請求項8] 基材層（A）が50～300μmの厚みを有し、接着剤層（B）が10～100μmの厚みを有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の多層シート。
- [請求項9] ポリフェニレンエーテル（a1）40～99.9質量%、ポリスチレン（a2）0～59.9質量%、及びアミノ基含有ポリマー（a3）を含む基材層（A）と、酸変性ポリオレフィンを含む接着剤層（B）と、を160℃以上の溶融状態で接触させる工程を含む、多層シートの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/019093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 7/35</i> (2018.01)i; <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 123/26</i> (2006.01)i; <i>C09J 151/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 201/00</i> (2006.01)i FI: C09J7/35; B32B27/00 D; C09J201/00; C09J123/26; 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; B32B27/00-27/42		
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.
A	JP 2012-214025 A (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 08 November 2012 (2012-11-08) claims 1, 4	1-9
A	JP 2012-45910 A (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 08 March 2012 (2012-03-08) claims 1, 2	1-9
A	JP 2016-88023 A (TEIJIN LTD.) 23 May 2016 (2016-05-23) claims 1, 2, 6	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 11 July 2022		Date of mailing of the international search report 19 July 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/JP2022/019093

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2012-214025 A	08 November 2012	(Family: none)	
JP 2012-45910 A	08 March 2012	(Family: none)	
JP 2016-88023 A	23 May 2016	WO 2016/076189 A1 claims 1, 2, 6	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 7/35(2018.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C09J 123/26(2006.01)i; C09J 151/06(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i FI: C09J7/35; B32B27/00 D; C09J201/00; C09J123/26; 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; B32B27/00-27/42</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>			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>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>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	JP 2012-214025 A（積水化成成品工業株式会社）08.11.2012（2012-11-08） 請求項1,4	1-9								
A	JP 2012-45910 A（積水化成成品工業株式会社）08.03.2012（2012-03-08） 請求項1,2	1-9								
A	JP 2016-88023 A（帝人株式会社）23.05.2016（2016-05-23） 請求項1,2,6	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>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>										
国際調査を完了した日	11.07.2022	国際調査報告の発送日 19.07.2022								
名称及びあて先 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	権限のある職員（特許庁審査官） 本多 仁 4Z 3447 電話番号 03-3581-1101 内線 3483									

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/JP2022/019093

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-214025 A	08.11.2012	(ファミリーなし)	
JP 2012-45910 A	08.03.2012	(ファミリーなし)	
JP 2016-88023 A	23.05.2016	WO 2016/076189 A1 請求項1, 2, 6	