



(21)申請案號：107136128 (22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 15 日

(51)Int. Cl. : C09J175/04 (2006.01) C09J4/02 (2006.01)
 C09J11/06 (2006.01) B32B7/12 (2006.01)
 B32B15/08 (2006.01) H01M2/02 (2006.01)

(30)優先權：2017/11/16 日本 2017-220686

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司(日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)
 日本

(72)發明人：高橋健太郎 TAKAHASHI, KENTAROU (JP)；江夏寬人 KOUKA, HIROTO (JP)；
 中川康宏 NAKAGAWA, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 56 頁

(54)名稱

接著劑、層合體、電池外裝用包裝材、電池殼及電池殼之製造方法

ADHESIVE, LAMINATE, PACKAGING MATERIAL FOR BATTERY, BATTERY CASE, AND METHOD FOR PRODUCING BATTERY CASE

(57)摘要

本發明為一種金屬箔與樹脂薄膜之層壓用接著劑，其係包含(A)具有選自由羥基、羧基及丙烯醯基所構成之群組中之至少 1 種類之官能基之聚胺基甲酸酯 1 ~ 20 質量%、(B)不具有活性氫，且具有 2 個以上乙烯性不飽和鍵之單體 30 ~ 90 質量%、(C)具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體 1 ~ 55 質量%、(D)聚異氰酸酯化合物 1 ~ 15 質量%及(E)光起始劑 0.5 ~ 5 質量%。前述(B)具有環狀構造，前述(C)具有直鏈狀烴基、分枝鏈狀烴基或環烷基。

An adhesive for laminating a metal foil to resin film, comprising (A) 1 to 20 % by mass of polyurethane having at least one functional group selected from the group consisting of a hydroxy group, a carboxy group, and acryloyl group, (B) 30 to 90 % by mass of monomer having no active hydrogen and two or more ethylenically unsaturated bonds, (C) 1 to 55 % by mass of aliphatic monomer having one ethylenically unsaturated bond, (D) 1 to 15 % by mass of polyisocyanate compound, and (E) 0.5 to 5 % by mass of photoinitiator. The component (B) has a cyclic structure, and the component (C) has a linear hydrocarbon group, a branched hydrocarbon group or a cycloalkyl group.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

接著劑、層合體、電池外裝用包裝材、電池殼及電池殼之製造方法

【英文發明名稱】

ADHESIVE, LAMINATE, PACKAGING MATERIAL FOR BATTERY, BATTERY CASE, AND METHOD FOR PRODUCING BATTERY CASE

【技術領域】

【0001】本發明係關於金屬箔與樹脂薄膜之層壓用接著劑、層合體、電池外裝用包裝材、電池殼及電池殼之製造方法。

本案係根據2017年11月16日於日本申請之日本特願2017-220686號來主張優先權，並將其內容援用於此。

【先前技術】

【0002】近年來，筆記型電腦、手機等之電子機器正進行小型化、輕量化、薄型化。據此，即使對於電子機器用之二次蓄電池，亦要求高性能化、輕量化、移動性能的提昇，取代以往之鉛蓄電池，具有高能量密度之鋰離子電池的開發正活絡地進行。進而，亦可使用在電動車或混合動力車之電源的鋰離子電池正被實用化。

【0003】於鋰離子電池，作為正極材，係使用包含鋰之化合物，作為負極材，係使用石墨或焦炭等之碳材料。進而，於正極與負極之間，具備：於碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯等之具有浸透力之非質子性的溶媒，作為電解質溶解 LiPF_6 、 LiBF_4 等之鋰鹽的電解液或由含浸前述電解液之聚合物凝膠所構成之電解質層。

【0004】自以往，作為電池外裝用包裝材，已知有依序層合作為外側層之耐熱性樹脂延伸薄膜層及鋁箔層，以及作為內側層之熱塑性樹脂未延伸薄膜層的層合體。於使用這般之構造的電池外裝用包裝材所得之電池殼，如電解液般之具有浸透力的溶媒，通過電池外裝用包裝材中之成為密封膠的薄膜層時，降低鋁箔層與樹脂薄膜層間之層壓強度，可能成為導致電解液洩漏的原因。因此，正開發將鋁箔層與內側層，透過接著劑層接著之電池外裝用包材，而該接著劑層係含有包含酸酐基、羧基及羥基等之具有與異氰酸酯之反應性的官能基的樹脂、與多官能異氰酸酯化合物。

【0005】例如專利文獻1中，記載於丙烯之單獨聚合物或丙烯與乙烯之共聚物，使用接枝乙烯性不飽和羧酸或其酐之改質聚烯烴樹脂、與使多官能異氰酸酯化合物溶解或分散在有機溶媒之溶劑型接著劑，而形成接著劑層之方法。

【0006】另一方面，專利文獻2中，記載將聚烯烴多元醇與多官能異氰酸酯硬化劑作為必需成分，進而，添加

熱塑性彈性體及/或黏著賦予劑之接著劑組成物。又，專利文獻3中，記載一種接著劑組成物，其係包含：選自由具有源自二聚物脂肪酸或是其氫化物之疏水性單位的聚酯多元醇及該聚酯多元醇之異氰酸酯伸長物所構成之群組中之1種以上的主劑、與由選自由粗甲仲苯基二異氰酸酯、粗二苯基甲烷二異氰酸酯及聚合二苯基甲烷(Polymeric diphenylmethane)二異氰酸酯所構成之群組中之1種以上的聚異氰酸酯化合物所構成之硬化劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1] 日本特開2010-92703號公報

[專利文獻2] 日本特開2005-63685號公報

[專利文獻3] 日本特開2011-187385號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0008】然而，專利文獻1所記載之改質聚烯烴樹脂於長期保存中或溶劑溶解後會隨著時間變化，有時塗佈時之操作性會變不安定。又，有所形成之接著劑層的接著力產生不均之虞。進而，亦有於假定車載用途等之高溫的接著力劣化之虞。

【0009】專利文獻2及專利文獻3所記載之接著劑組成

物，塗佈時之操作性或接著力係比較安定。惟，若通過電池外裝用包裝材中之作為密封膠的薄膜層而來之電解液，與接著劑層接觸時，接著力會降低，有降低電池的品質的問題。

【0010】進而，於專利文獻1~3所記載接著劑，將鋁箔層與薄膜層透過接著劑層接著時，有接著劑層的硬化需要長時間的問題。

【0011】因此，本發明係以提供一種硬化時間短，可製造耐熱性及耐電解液性優異之電池外裝用包裝材的金屬箔與樹脂薄膜之層壓用接著劑作為課題。又，以提供一種使用該接著劑所製造之耐熱性及耐電解液性優異之層合體、電氣外裝用包裝材及電池殼作為課題。

[用以解決課題之手段]

【0012】本發明係包含以下之態樣。

[1] 一種接著劑，其係金屬箔與樹脂薄膜之層壓用接著劑，其特徵為包含：(A)具有選自由羥基、丙烯醯基及羧基所構成之群組中之至少1種的官能基之聚胺基甲酸酯1~20質量%、(B)不具有活性氫基，具有2個以上乙烯性不飽和鍵之單體30~90質量%、(C)具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體1~55質量%、(D)聚異氰酸酯化合物1~15質量%及(E)光起始劑0.5~5質量%，其中，前述(B)係具有選自由脂環構造、芳香環構造及雜環構造所構成之群組中之至少1種的環狀構造，前述(C)係具有選自由碳原子數1~

12之鏈狀烴基及碳原子數5~10之脂環式基所構成之群組中之至少1種的基。

[2] 如[1]所記載之接著劑，其中，前述(A)係包含選自由聚胺基甲酸酯多元醇(a1)、聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(a2)及含有羧基之聚胺基甲酸酯(a3)所構成之群組中之至少1種。

[3] 如[2]所記載之接著劑，其中，前述聚胺基甲酸酯多元醇(a1)係共聚合(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之烴基的烴及(3)聚異氰酸酯化合物所得之聚胺基甲酸酯多元醇。

[4] 如[3]所記載之接著劑，其中，前述多元醇係選自由(1a)未包含脂環構造之聚烯烴多元醇，以及(1b)具有由氫化二聚酸所衍生之構成單位及由氫化二聚物二醇所衍生之構成單位的聚酯多元醇所構成之群組中之至少1種。

[5] 如[2]所記載之接著劑，其中，前述聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(a2)係共聚合(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之烴基的烴、(3)聚異氰酸酯化合物及(4)具有一個以上之烴基的(甲基)丙烯酸酯所得之聚胺基甲酸酯丙烯酸酯。

[6] 如[2]所記載之接著劑，其中，前述含有羧基之聚胺基甲酸酯(a3)係共聚合(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之烴基的烴、(3)聚異氰酸酯化合物及(5)具有一個以上之烴基與一個以上之羧基的化合物所得之含有羧基之聚胺基甲酸酯。

[7] 如[1]~[6]中任一項之接著劑，其中，前述(C)係包含：包含活性氫基且具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c1)。

[8] 如[1]~[7]中任一項之接著劑，其中，前述(C)係包含：含有磷且具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c2)。

[9] 如[7]或[8]所記載之接著劑，其中，前述(D)所包含之異氰酸基數相對於前述(A)及前述(c1)所包含之活性氫的合計數的比率(NCO/活性氫)，為1.5以上。

[10] 一種層合體，其係金屬箔與樹脂薄膜透過接著劑層層合之層合體，且該接著劑層係使如[1]~[9]中任一項之接著劑硬化而成。

[11] 如[10]所記載之層合體，其中，前述金屬箔為鋁箔，前述樹脂薄膜包含熱熔著性樹脂薄膜。

[12] 如[10]或[11]所記載之層合體，其中，前述金屬箔的厚度為10~100 μm ，前述樹脂薄膜的厚度為9~100 μm 。

[13] 一種電池外裝用包裝材，其係包含如[10]~[12]中任一項之層合體。

[14] 一種電池殼，其係包含如[13]所記載之電池外裝用包裝材。

[15] 一種電池殼之製造方法，其係包含深拉伸成形或拉伸成形如[13]所記載之電池外裝用包裝材。

[發明的效果]

【0013】 藉由本發明，提供一種硬化時間短，可製造耐熱性及耐電解液性優異之電池外裝用包裝材的金屬箔與樹脂薄膜之層壓用接著劑。又，提供一種使用該接著劑所製造之耐熱性及耐電解液性優異之層合體、電氣外裝用包裝材及電池殼。

【實施方式】

【0014】

[金屬箔與樹脂薄膜之層壓用接著劑]

在一實施形態，本發明係提供一種金屬箔與樹脂薄膜之層壓用接著劑。本實施形態之接著劑，係包含(A)具有選自由羥基、丙烯醯基及羧基所構成之群組中之至少1種的官能基之聚胺基甲酸酯1~20質量%、(B)不具有活性氫基，且具有2個以上乙烯性不飽和鍵之單體30~90質量%、(C)具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體1~55質量%、(D)聚異氰酸酯化合物1~15質量%及(E)光起始劑0.5~5質量%。前述(B)係具有選自由脂環構造、芳香環構造及雜環構造所構成之群組中之至少1種的環狀構造。又，前述(C)係具有選自由碳原子數1~12之鏈狀羥基及碳原子數5~10之脂環式基所構成之群組中之至少1種的基。

以下，稱為「接著劑層」時，係指使本實施形態之接著劑硬化所得之接著劑層。

【0015】

<(A)成分>

(A)成分係具有選自由羥基、丙烯醯基及羧基所構成之群組中之至少1種的官能基之聚胺基甲酸酯。前述聚胺基甲酸酯之數平均分子量較佳為1,000~50,000，更佳為3,000~30,000。

【0016】

(具有羥基之聚胺基甲酸酯)

作為(A)成分之聚胺基甲酸酯，可為具有作為官能基之羥基的聚胺基甲酸酯(以下，稱為「含有羥基之聚胺基甲酸酯」)。作為含有羥基之聚胺基甲酸酯，可列舉聚胺基甲酸酯多元醇(以下，有時稱為「聚胺基甲酸酯多元醇(a1)」)。

聚胺基甲酸酯多元醇(a1)可共聚合(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴及(3)聚異氰酸酯化合物而得到。亦即，聚胺基甲酸酯多元醇(a1)亦可說是(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴及(3)聚異氰酸酯化合物的共聚物。

【0017】

(1)多元醇

前述多元醇較佳為選自由(1a)未包含脂環構造之聚烯烴多元醇，以及(1b)具有由氫化二聚酸所衍生之構成單位及由氫化二聚物二醇所衍生之構成單位的聚酯多元醇所構成之群組中之至少1種。

【0018】

[(1a)未包含脂環構造之聚烯烴多元醇]

未包含脂環構造之聚烯烴多元醇若為包含聚合或共聚合1種或2種以上之烯烴而成之聚烯烴骨架、與2個以上之烴基，且不具有脂環構造者，則並未特別限制。作為未包含脂環構造之聚烯烴多元醇之例，可列舉聚丁二烯多元醇、聚異戊二烯多元醇等之聚二烯多元醇；該等之聚二烯多元醇與聚烯烴的接枝聚合物；以上所列舉之聚二烯多元醇、接枝聚合物等之氫化物；等。此等可單獨使用1種，或混合2種以上使用。從接著劑層之耐電解液性的觀點來看，未包含脂環構造之聚烯烴多元醇較佳為於構造中實質上未包含不飽和烴構造。作為未包含脂環構造之聚烯烴多元醇的較佳之例，例如可列舉上述所列舉之各種聚烯烴多元醇之氫化物。作為此等之市售品，例如可列舉GI-1000、GI-2000、GI-3000(以上為日本曹達製)、EPOL(出光興產製)等。

【0019】 未包含脂環構造之聚烯烴多元醇的數平均分子量較佳為1,000~10,000。數平均分子量若為1000以上，則接著劑層的接著力變得即使與電解液接觸亦難以降低。又，數平均分子量若為10000以下，則聚胺基甲酸酯多元醇(a1)的溶解性變良好，接著劑塗佈時之操作性變良好。

【0020】 在本說明書之數平均分子量，係使用凝膠滲透層析(昭和電工股份有限公司製、Shodex GPC System-11、「Shodex」(註冊商標))，在下述條件以常溫測定，使

用標準聚苯乙烯檢量線所求出之值。

管柱：昭和電工股份有限公司製、KF-806L

管柱溫度：40℃

試料：試料聚合物之0.2質量%四氫呋喃溶液

流量：2ml/分鐘

溶離液：四氫呋喃

檢出器：差示折射率計(RI)

【0021】

[(1b)具有由氫化二聚酸所衍生之構成單位及由氫化二聚物二醇所衍生之構成單位的聚酯多元醇]

在本說明書，所謂「二聚酸」，係指將具有2~4個乙烯性不飽和鍵之碳原子數14~22之脂肪酸，以不飽和鍵部進行反應所得之二聚酸。在本說明書，所謂「氫化二聚酸」，係指氫化前述二聚酸之碳-碳雙鍵所得之飽和二羧酸。作為氫化二聚酸之市售品，例如可列舉EMPOL1008及EMPOL1062(BASF公司製)、PRIPOL1009等(CRODA公司製)等。

【0022】在本說明書，所謂「氫化二聚物二醇」，係將選自由上述之二聚酸、上述之氫化二聚酸及其低級醇酯所構成之群組中之至少1種於觸媒存在下還原，以將二聚酸之羧酸或羧酸酯部分作為醇之二醇成分作為主成分者。前述之原料具有碳-碳雙鍵時，進而，氫化其雙鍵。作為氫化二聚物二醇之市售品，例如可列舉Sovermo1908(BASF公司製)、PRIPOL2033(CRODA公司製)等。

【0023】 具有由氫化二聚酸所衍生之構成單位及由氫化二聚物二醇所衍生之構成單位的聚酯多元醇，可藉由將前述之氫化二聚酸作為必需成分之酸成分、與將前述之氫化二聚物二醇作為必需成分之多元醇成分，於酯化觸媒的存在下進行縮合來製造。或亦可藉由將氫化二聚酸作為必需成分之酸的低級烷酯、與將前述之氫化二聚物二醇作為必需成分之多元醇成分，於酯交換觸媒的存在下進行酯交換來製造。

【0024】

(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴

一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴，若為具有飽和或不飽和之環式烴構造、與2個以上之羥基，且其他部分的構造由烴所構成之化合物，則並未特別限制。

【0025】 作為飽和之環式烴構造，可列舉環戊烷環、環己烷環、環庚烷環等之環烷烴構造；降莖烷、金剛烷、三環癸烷等之具有交聯構造的飽和脂環構造；等。作為一併具有這般之飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴，可列舉環戊烷二醇、環己烷二醇等之環烷烴二醇；降莖烷二醇、金剛烷二醇等之具有交聯構造的飽和脂環式二醇；金剛烷三醇等之具有交聯構造的飽和脂環式三醇；環己烷二甲醇、三環癸烷二甲醇等之飽和脂環式二甲醇；等。此等可單獨使用1種，或混合2種以上使用。一併具有飽和之

環式烴構造與2個以上之羥基的烴，較佳為包含具有交聯構造之飽和脂環構造者，作為較佳之具體例，可列舉降莖烷二醇、金剛烷二醇、金剛烷三醇、三環癸烷二甲醇等。作為該等之市售品，可列舉金剛烷三醇(出光興產製、三菱瓦斯化學製)、TCD醇DM(OXEA公司製)等。

【0026】作為不飽和之環式烴構造，可列舉環戊烯環、環己烯環、環庚烯環、 $[4n]$ 輪烯等之環烯構造；苯、萘、蔥、葷、 $[4n+2]$ 輪烯等之共軛環構造；二環戊二烯等之具有交聯構造的不飽和脂環構造；等。作為一併具有這般之不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴，可列舉環己烯二醇、聯酚、雙酚、萘二醇、二環戊二烯基二甲醇等。此等可單獨使用1種，或混合2種以上使用。一併具有不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴，較佳為雙酚，作為較佳之具體例，可列舉雙酚A、雙酚B、雙酚C、雙酚E、雙酚F、雙酚G、雙酚Z等，更佳可列舉雙酚A。

【0027】

(3)聚異氰酸酯化合物

聚異氰酸酯化合物若為含有2個以上異氰酸基之化合物或其多聚物，則並未特別限制。例如可列舉1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷、降莖烷二異氰酸酯等之飽和脂環式二異氰酸酯；2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、1,3-苯二甲基

(Xylylene)二異氰酸酯、1,4-苯二甲基二異氰酸酯等之芳香族二異氰酸酯；六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷亞甲基二異氰酸酯等之脂肪族二異氰酸酯；等，以及前述例示之化合物的脲甲酸酯化多聚物、異氰脲酸酯化物及雙縮脲改質物等。此等可單獨使用1種，或混合2種以上使用。

聚異氰酸酯化合物較佳為飽和脂環式二異氰酸酯，作為較佳之具體例，可列舉1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷、降莖烷二異氰酸酯等。更佳可列舉異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、降莖烷二異氰酸酯等。作為此等之市售品，可列舉Desmodur I、Desmodur W(分別為拜耳公司製)、IPDI、H12MDI(分別為Degussa公司製)等。

【0028】 (1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴及(3)聚異氰酸酯化合物的共聚合，可以公知之胺基甲酸酯化的方法進行。從縮短反應時間的觀點來看，共聚合較佳為於二月桂酸二丁基錫、二月桂酸二辛基錫等之公知的胺基甲酸酯化觸媒存在下進行。例如可使用國際公開WO2016/021279號所記載之方法等。

【0029】

(具有丙烯醯基之聚胺基甲酸酯)

作為(A)成分之聚胺基甲酸酯，可為具有作為官能基

之丙烯醯基的聚胺基甲酸酯(以下稱為「含有丙烯醯基之聚胺基甲酸酯」)。作為含有丙烯醯基之聚胺基甲酸酯，可列舉聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(以下，有時稱為「聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(a2)」)。

聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(a2)可共聚合(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴、(3)聚異氰酸酯化合物及(4)具有一個以上之羥基的(甲基)丙烯酸酯而得到。亦即，聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(a2)亦可說是(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴、(3)聚異氰酸酯化合物及(4)具有一個以上之羥基的(甲基)丙烯酸酯的共聚物。

【0030】 針對(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴及(3)聚異氰酸酯化合物，可列舉與上述「(具有羥基之聚胺基甲酸酯)」所列舉者相同者。

【0031】

(4)具有一個以上之羥基的(甲基)丙烯酸酯

在本說明書，所謂「(甲基)丙烯酸酯」，係意指甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。

具有一個以上之羥基的(甲基)丙烯酸酯若為具有一個以上之羥基，且具有(甲基)丙烯酸酯骨架者，則並未特別限制。作為具有一個以上之羥基的(甲基)丙烯酸酯之例，可列舉2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、羥基戊基(甲基)丙

酸酯、羥基己基(甲基)丙烯酸酯、羥基辛基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三、二或單(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二或單(甲基)丙烯酸酯等之羥基烷基(甲基)丙烯酸酯等。

此等當中，從反應性的觀點來看，較佳為2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、羥基丁基(甲基)丙烯酸酯。

【0032】 (1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴、(3)聚異氰酸酯化合物及(4)具有一個以上之羥基的(甲基)丙烯酸酯的共聚合，可以公知的方法進行。從縮短反應時間的觀點來看，共聚合較佳為於二月桂酸二丁基錫、二月桂酸二辛基錫等之公知的胺基甲酸酯化觸媒存在下進行。

【0033】

(具有羧基之聚胺基甲酸酯)

作為(A)成分之聚胺基甲酸酯，可為具有作為官能基之羧基的聚胺基甲酸酯(以下，稱為「含有羧基之聚胺基甲酸酯」)。以下，有時將含有羧基之聚胺基甲酸酯稱為「含有羧基之聚胺基甲酸酯(a3)」。

含有羧基之聚胺基甲酸酯可共聚合(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴、(3)聚異氰酸酯化合物及(5)具有一個以上之羥基與一個以上之羧基的化合物而得到。亦即，含有羧基之聚胺基甲酸酯亦可說是(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴、(3)聚異氰酸酯化合物及(5)具有一個以上之羥基與一個以上之羧基的化合物的

共聚物。

【0034】針對(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴及(3)聚異氰酸酯化合物，可列舉與上述「(具有羥基之聚胺基甲酸酯)」所列舉者相同者。

【0035】

(5)具有一個以上之羥基與一個以上之羧基的化合物

具有一個以上之羥基與一個以上之羧基的化合物若為具有一個以上之羥基與一個以上之羧基者，則並未特別限制。作為具有一個以上之羥基與一個以上之羧基的化合物之例，可列舉甘醇酸、3-羥基丙酸、2-羥基丁酸、3-羥基丁酸、4-羥基丁酸、2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸、蘋果酸、檸檬酸等之脂肪族羥基酸。

此等當中，從反應性的觀點來看，較佳為2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸。

【0036】(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴、(3)聚異氰酸酯化合物及(5)具有一個以上之羥基與一個以上之羧基的化合物的共聚合，可以公知的方法進行。從縮短反應時間的觀點來看，共聚合較佳為於二月桂酸二丁基錫、二月桂酸二辛基錫等之公知的胺基甲酸酯化觸媒存在下進行。

【0037】在本實施形態之接著劑之(A)成分的含量為1~20質量%。藉由將(A)成分之含量定於前述範圍內，可形成耐電解液性優異之接著劑層。又，可得到塗佈性優異之

接著劑。在本實施形態之接著劑之(A)成分的含量較佳為5~15質量%。

(A)成分可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0038】

<(B)成分>

(B)成分係不具有活性氫基，且具有2個以上乙烯性不飽和鍵之單體。(B)成分之單體係具有選自由脂環構造、芳香環構造及雜環構造所構成之群組中之至少1種的環狀構造。

【0039】在本說明書，所謂「活性氫基」，係意指含有可與異氰酸基反應之活性氫的基，具體而言，為羥基、羧基及胺基。

【0040】作為(B)成分之單體，若為具有2個以上乙烯性不飽和鍵，不具有活性氫基，且具有選自由脂環構造、芳香環構造及雜環構造所構成之群組中之至少1種的環狀構造者，則並未特別限制。

(B)成分之乙烯性不飽和鍵雖並未特別限定，但從反應性的面來看，較佳為源自(甲基)丙烯酸酯氧基者。亦即，較佳為多官能丙烯酸酯單體。所謂「(甲基)丙烯酸酯氧基」，係意指丙烯酸酯氧基或甲基丙烯酸酯氧基。

【0041】作為(B)成分之單體可具有的脂環構造，可列舉環戊烷環、環己烷環、環庚烷環等之環烷烴構造；降莖烷、金剛烷、三環癸烷等之具有交聯構造的飽和脂環構造；等。作為這般具有脂環構造，不具有活性氫基，且具

有2個以上乙烯性不飽和鍵之單體，可列舉三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯等。作為市售品，可列舉A-DCP(新中村化學工業公司製)等。

【0042】(B)成分之單體可具有的芳香環構造，雖可為單環亦可為多環，但較佳為苯環等之單環芳香環構造。具有這般之作為芳香環構造，不具有活性氫基，且具有2個以上乙烯性不飽和鍵之單體，可列舉乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯、丙氧基化雙酚A二丙烯酸酯等之雙酚A二丙烯酸酯等。

【0043】(B)成分之單體可具有的雜環構造，雖可為脂肪族雜環，亦可為雜芳香環，但較佳為脂肪族雜環。作為脂肪族雜環，可列舉二噁烷環、異氰脲酸酯環等。作為具有二噁烷環，不具有活性氫基，且具有2個以上乙烯性不飽和鍵之單體，可列舉丙烯酸2-[5-乙基-5-[(丙稀醯氧基)甲基]-1,3-二噁烷-2-基]-2,2-二甲基乙酯等。又，作為具有異氰脲酸酯環，不具有活性氫基且具有2個以上乙烯性不飽和鍵之單體，可列舉乙氧基化異氰脲酸三丙烯酸酯、 ϵ -己內酯改質參-(2-丙稀醯氧基乙基)異氰脲酸酯等。

【0044】此等當中，從相對於電解液之耐性的觀點來看，較佳為具有脂環構造者，其中，更佳為三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯。

【0045】在本實施形態之接著劑之(B)成分的含量為30~90質量%。藉由將(B)成分的含量定於前述範圍內，可形成耐熱性及耐電解液性優異之接著劑層。又，可得到塗

佈性優異之接著劑。在本實施形態之接著劑之(B)成分的
含量較佳為45~75質量%。

(B)成分可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0046】

<(C)成分>

(C)成分係具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體。
(C)成分之乙烯性不飽和脂肪族單體係具有選自由碳原子
數1~12之鏈狀烴基及碳原子數5~10之脂環式基所構成之
群組中之至少1種的基。

【0047】作為(C)成分之具有一個乙烯性不飽和鍵之
脂肪族單體，若為具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單
體，且具有選自由碳原子數1~12之鏈狀烴基及碳原子數5
~10之脂環式基所構成之群組中之至少1種的基者，則並
未特別限制。

【0048】作為(C)成分之具有一個乙烯性不飽和鍵之
脂肪族單體可具有的包含乙烯性不飽和鍵之基，可列舉丙
烯醯基。在本說明書，「包含丙烯醯基之化合物」係包
含：包含丙烯醯胺基之化合物及包含丙烯醯氧基之化合
物。

(C)成分之具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體可
具有的碳原子數1~12之鏈狀烴基，可為直鏈狀，亦可為
分枝鏈狀。作為直鏈狀烴基，可列舉直鏈狀烷基及直鏈狀
伸烷基。具體而言，例如可列舉甲基、亞甲基、乙基、乙
烯基、丙基、丙烯基、丁基、丁烯基、戊基、己基、庚

基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等。作為分枝鏈狀烴基，例如可列舉異丙基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、戊基、異戊基、新戊基、乙基己基、分枝壬基等。

作為(C)成分之具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體可具有的碳原子數5~10之脂環式基，可列舉環戊基、環己基、環庚基、環辛基等之環烷基；異苸基、二環戊烯基等之具有交聯構造之脂環式基；等。

此等之鏈狀烴基或脂環式基，可為一個以上之氫原子被取代基取代。作為取代基，可列舉前述之活性氫基、後述之含有磷之基等。

【0049】(C)成分係包含選自由：包含活性氫基，且具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c1)、含有磷，且具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c2)，以及(c1)及(c2)以外之具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c0)所構成之群組中之至少1種。

【0050】

((c1)及(c2)以外之具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c0))

(C)成分較佳為包含：包含活性氫基，且具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c1)及含有磷，且具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c2)以外之具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c0)。

(c0)成分為未包含活性氫基及磷之具有一個乙烯性不

飽和鍵之脂肪族單體。作為(c0)成分之具體例，可列舉乙基(甲基)丙烯酸酯、丙基(甲基)丙烯酸酯、丁基(甲基)丙烯酸酯、戊基(甲基)丙烯酸酯、己基(甲基)丙烯酸酯、庚基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、壬基(甲基)丙烯酸酯、異壬基(甲基)丙烯酸酯、分枝壬基(甲基)丙烯酸酯、癸基(甲基)丙烯酸酯、異癸基(甲基)丙烯酸酯、月桂基(甲基)丙烯酸酯等之脂肪族丙烯酸酯；環己基(甲基)丙烯酸酯、異苡基(甲基)丙烯酸酯、二環戊二烯基(甲基)丙烯酸酯、二環戊基(Dicyclopentanyl)(甲基)丙烯酸酯等之脂環式丙烯酸酯；等。此等可單獨使用1種，或混合2種以上使用。

此等當中，從耐電解液性及反應性的觀點來看，較佳為環己基丙烯酸酯、異苡基丙烯酸酯。

【0051】

(包含活性氫基，且具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c1))

(C)成分較佳為包含：包含活性氫基，且具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c1)。作為(c1)成分所包含之活性氫基，較佳為羥基。作為(c1)成分之例，可列舉含有羥基之丙烯酸酯、含有羥基之丙烯醯胺等。作為含有羥基之丙烯酸酯的具體例，可列舉2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、羥基戊基(甲基)丙烯酸酯、羥基己基(甲基)丙烯酸酯、羥基辛基(甲基)丙烯酸酯等之羥基烷基(甲基)丙烯酸

酯等。作為含有羥基之丙烯醯胺的具體例，可列舉N-羥基甲基丙烯醯胺、N-羥基乙基丙烯醯胺等之羥基烷基丙烯醯胺等。此等可單獨使用1種，或混合2種以上使用。

此等當中，從對金屬基材之接著性的觀點來看，較佳為N-羥基乙基丙烯醯胺。

【0052】

(含有磷，且具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c2))

(C)成分較佳為包含；含有磷，且具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c2)。作為(c2)成分所包含之含有磷之基，較佳為磷酸基。作為(c2)成分之例，可列舉包含丙烯醯氧基與磷酸基之脂肪族單體。作為包含這般之構造的脂肪族單體之具體例，可列舉2-丙烯醯氧基乙基酸磷酸酯、2-丙烯醯氧基丁基酸磷酸酯等之磷酸(丙烯醯氧基)烷酯等。此等可單獨使用1種，或混合2種以上使用。

【0053】(C)成分雖包含選自由(c0)成分、(c1)成分及(c2)成分所構成之群組中之至少1種，但較佳為包含此等之2種以上，更佳為包含3種全部。

(C)成分包含(c0)成分及(c1)成分時，作為(c0)成分的含量(質量)與(c1)成分的含量(質量)的比率(質量比)，例如可列舉(c0)成分：(c1)成分=50:1~1:1。較佳為(c0)成分：(c1)成分=30:1~5:1。

又，(C)成分包含(c0)成分及(c2)成分時，作為(c0)成分的含量(質量)與(c2)成分的含量(質量)的比率(質量比)，例如可列舉(c0)成分：(c2)成分=100:1~1:1。較佳為(c0)

成分：(c2)成分=50:1~10:1。

又，(C)成分包含(c1)成分及(c2)成分時，作為(c1)成分的含量(質量)與(c2)成分的含量(質量)的比率(質量比)，例如可列舉(c1)成分：(c2)成分=5:1~1:5。較佳為(c1)成分：(c2)成分=3:1~1:3。

【0054】 在本實施形態之接著劑之(C)成分的含量為1~55質量%。藉由將(C)成分的含量定於前述範圍內，可形成耐熱性及耐電解液性優異之接著劑層。又，可得到塗佈性優異之接著劑。在本實施形態之接著劑之(C)成分的含量較佳為10~30質量%。前述(C)成分的含量為(c0)成分、(c1)成分及(c2)成分的合計含量。

【0055】

<(D)成分>

(D)成分為聚異氰酸酯化合物。作為(D)成分之聚異氰酸酯化合物，若為含有2個以上異氰酸基之化合物或其多聚物，且未相當於(A)成分、(B)成分或(C)成分者，則並未特別限制。作為聚異氰酸酯化合物，可列舉與於上述「<(A)成分>(具有羥基之聚胺基甲酸酯)(3)聚異氰酸酯化合物」列舉之聚異氰酸酯化合物相同者。作為(D)成分之聚異氰酸酯化合物的具體例，可列舉六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷亞甲基二異氰酸酯等之脂肪族二異氰酸酯；1,4-環己烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸基

甲基)環己烷、降莖烷二異氰酸酯等之飽和脂環式二異氰酸酯；甲伸苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、聚亞甲基聚苯基異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、對伸苯基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯等之芳香族二異氰酸酯；等。又，可列舉前述例示之化合物的脲甲酸酯化多聚物、異氰脲酸酯化物、雙縮脲改質物等。此等可單獨使用1種，或混合2種以上使用。

此等當中，從對金屬基材之接著性的觀點來看，較佳為六亞甲基二異氰酸酯之異氰脲酸酯化物。

【0056】在本實施形態之接著劑之(D)成分的含量為1~15質量%。藉由將(D)成分之含量定於前述範圍內，可形成耐熱性及耐電解液性優異之接著劑層。在本實施形態之接著劑之(D)成分的含量較佳為1~10質量%。

【0057】

<(E)成分>

(E)成分為光起始劑。作為(E)成分之光起始劑，可未特別限制地使用公知之光自由基聚合起始劑。尚，光自由基聚合起始劑係指藉由紫外線、可見光線、電子束等之活性能量線的照射，而產生自由基之化合物。作為(E)成分之光起始劑，較佳為藉由紫外線照射產生自由基之光自由基聚合起始劑。

作為(E)成分之具體例，可列舉苄基二甲基縮酮、苄基、安息香、安息香乙基醚、安息香異丙基醚、安息香異丁基醚、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙

烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苄基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、寡[2-羥基-2-甲基-1-[4-1-(甲基乙烯基)苄基]丙酮(Propanone)、2-羥基-1-[4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]-苄基]-2-甲基丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)]苄基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苄基)丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉-4-基-苄基)-丁烷-1-酮、Adeka Optomer N-1414(旭電化製)、苄基乙醛酸甲基酯、乙基蔥醌及菲醌等之芳香族酮化合物；二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苄基二苯甲酮、4-(甲基苄硫基)苄基苄基甲烷、甲基-2-二苯甲酮、1-[4-(4-苄甲醯基苄基氫硫基)苄基]-2-甲基-2-(4-甲基苄基磺醯基)丙烷-1-酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮、N,N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮及4-甲氧基-4'-二甲基胺基二苯甲酮等之二苯甲酮系化合物；雙(2,4,6-三甲基苄甲醯基)-苄基氧化膦、2,4,6-三甲基苄甲醯基二苄基氧化膦、乙基-(2,4,6-三甲基苄甲醯基)苄基亞膦酸酯及雙(2,6-二甲氧基苄甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦等之醯基氧化膦化合物；噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、異丙基噻噸酮、1-氯-4-丙基噻噸酮、3-[3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻噸酮-2-基]氧基]-2-羥基丙基-N,N,N-三甲基氯化銨及氟噻噸酮等之噻噸酮系化合物；等。

此等當中，雙(2,4,6-三甲基苄甲醯基)-苄基氧化膦、

2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷、乙基-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基亞磷酸酯、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷等之醯基氧化磷化合物由於含有紫外線吸收劑等，且透過性低，即使越過薄膜照射活性能量線的情況，硬化性亦良好故較佳。

【0058】 在本實施形態之接著劑之(E)成分的含量為0.5~5質量%。藉由將(E)成分的含量定於前述範圍內，接著劑的硬化性變良好。在本實施形態之接著劑之(E)成分的含量較佳為1~3質量%。

【0059】

<其他成分>

本實施形態之接著劑除了上述(A)~(E)成分，可包含其他成分。作為其他成分，雖並未特別限定，但可列舉溶劑、反應促進劑、黏著賦予劑、可塑劑、(A)~(C)以外之乙烯性不飽和單體等。

【0060】 本實施形態之接著劑可包含溶劑。溶劑若為可溶解或分散上述(A)~(E)成分者，則並未特別限制。作為溶劑，例如可列舉甲苯、二甲苯等之芳香族系有機溶劑；環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷等之脂環式系有機溶劑；n-己烷、n-庚烷等之脂肪族系有機溶劑、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等之酯系有機溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮等之酮系有機溶劑；等。此等可單獨使用1種，或混合2種以上使用。

【0061】 本實施形態之接著劑為了促進(A)~(D)成分

之聚合反應，可包含反應促進劑。反應促進劑並為特別限定，可使用公知者。作為反應促進劑，例如可列舉二月桂酸二辛基錫、二辛基二乙酸錫等之有機錫化合物；2、4、6-參(二甲基胺基甲基)酚、二甲基苯胺、二甲基對甲苯胺、N、N-二(β-羥基乙基)-p-甲苯胺等之第3級胺；新癸酸鋅等之新癸酸金屬；等。此等之反應促進劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0062】本實施形態之接著劑可包含黏著賦予劑。黏著賦予劑並未特別限定，可使用公知者。作為黏著賦予劑，例如於天然系，可列舉聚萜烯系樹脂、松香系樹脂等，於石油系，可列舉由石腦油之分解油餾分所得之脂肪族(C5)系樹脂、芳香族(C9)系樹脂、共聚合(C5/C9)系樹脂、脂環族系樹脂等。又，可列舉氫化此等樹脂的雙鍵部分之氫化樹脂。此等之黏著賦予劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0063】本實施形態之接著劑可包含可塑劑。作為可塑劑，雖並未特別限定，但例如可列舉聚異戊二烯、聚丁烯等之液狀橡膠、加工油等。

【0064】若為不阻礙本發明的效果的範圍，本實施形態之接著劑可包含酸改質聚烯烴樹脂等之熱塑性樹脂或熱塑性彈性體。作為熱塑性樹脂及熱塑性彈性體，例如可列舉乙烯-乙酸乙烯酯共聚合樹脂、乙烯-乙基丙烯酸酯共聚合樹脂、SEBS(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯)、SEPS(苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯)等。

本實施形態之接著劑可包含上述(A)~(C)成分以外之乙烯性不飽和單體。

【0065】本實施形態之接著劑可藉由混合上述(A)~(E)成分，添加適當之其他成分進行混合來製造。

【0066】在本實施形態之接著劑，(D)成分所包含之異氰酸基數相對於接著劑所包含之活性氫之合計數的比率(NCO/活性氫)，較佳為1.5以上。前述NCO/活性氫的比率更佳為1.5~5，再更佳為2.0~3.0。本實施形態之接著劑作為(C)成分，未包含(c1)成分時，可將(A)成分所包含之活性氫之數認定為接著劑所包含之活性氫之數。

本實施形態之接著劑作為(C)成分，包含(c1)成分時，(D)成分所包含之異氰酸基數相對於(A)成分及(c1)成分所包含之活性氫的合計數的比率(NCO/活性氫)，較佳為1.5以上。前述NCO/活性氫的比率更佳為1.5~5，再更佳為2.0~3.0。

NCO/活性氫為前述範圍內時，可形成耐熱性及耐電解液性優異之接著劑層。

尚，所謂「活性氫」，係意指羥基、羧基或胺基所包含之氫當中，可與異氰酸基反應之氫。

【0067】本實施形態之接著劑具有可形成耐電解液性優異之接著劑層之特徵。例如，使本實施形態之接著劑硬化所得之硬化接著劑薄片，於電解液溶媒(乙烯碳酸酯/二乙烯碳酸酯、質量比50/50)，以85℃浸漬24小時，然後，以於23℃×50%RH環境下試驗速度100mm/分的條件，進行

拉伸強度試驗時之拉伸強度較佳為5MPa以上。於前述條件之拉伸強度更佳為10MPa以上。在本實施形態之接著劑，於前述條件之拉伸強度的上限雖並未特別限定，但例示50MPa以下或40MPa以下等。

【0068】 供於上述拉伸強度試驗之硬化接著劑薄片的製作方法係如以下。

將40mm×80mm×300μm之框型的兩面以脫模PET薄膜挾住，對內部注入樹脂。藉由將UVA波長(320~390nm)之紫外線以單面累計光量6,000mJ/cm²對兩面照射，合計照射12,000mJ/cm²，使接著劑硬化，將所得之接著劑樹脂硬化物切成40mm×15mm×300μm的形狀。

【0069】 本實施形態之接著劑相對於金屬箔塗佈性良好，且於金屬箔與樹脂薄膜之間，可形成耐熱性及耐電解液性優異之接著層。因此，可適合使用在鋰離子電池等之電池外裝用包裝材之製造。

【0070】

[層合體]

在一實施形態，本發明係提供一種層合體，其係金屬箔與樹脂薄膜透過使上述實施形態之接著劑(以下，有時單稱為「本接著劑」)硬化而成之接著劑層層合。

本實施形態之層合體可適合使用在後述之電池外裝用包裝材之製造。

【0071】

<金屬箔>

金屬箔在後述之電池外裝用包裝材，係擔當相對於水蒸氣等之阻隔性的功能。作為具有這般之性質的金屬箔，較佳為鋁箔。作為前述鋁箔之材質，一般而言係使用純鋁系或鋁-鐵系合金之O材(軟質材)。

金屬箔的厚度雖並未特別限定，但為了加工性之確保及防止氧或水分之對包裝內之浸入的阻隔性確保，較佳為 $10\sim 100\mu\text{m}$ 左右。金屬箔的厚度為 $10\mu\text{m}$ 以上時，抑制在成形時之金屬箔的破裂或針孔的發生。

因此，作為電池外裝用包裝材使用時，減低氧或水分浸入至內層的風險。另一方面，金屬箔的厚度為 $100\mu\text{m}$ 以下時，作為電池外裝用包裝材使用時，包裝材的厚度或質量維持在適度的範圍。金屬箔一般而言，係使用 $30\sim 50\mu\text{m}$ 左右的厚度者，較佳為使用 $40\sim 50\mu\text{m}$ 的厚度者。

金屬箔中為了提昇與樹脂薄膜的接著性或提昇耐腐蝕性，可進行矽烷偶合劑或鈦偶合劑等之底塗處理、鉻酸鹽處理等之化成處理。

【0072】

<樹脂薄膜>

樹脂薄膜在後述之電池外裝用包裝材，具有熱封性，擔當提昇相對於腐蝕性強之鋰二次電池的電解液等之耐藥品性的功能。作為具有這般之性質的樹脂薄膜，較佳為熱熔著性樹脂薄膜。作為熱熔著性樹脂薄膜之材質，可列舉聚丙烯、聚乙烯、馬來酸改質聚丙烯、乙烯-丙烯酸酯共聚物、離聚物樹脂等。樹脂薄膜較佳為包含此等之熱熔著

性樹脂薄膜者。

樹脂薄膜的厚度雖並未特別限定，但較佳為9～100 μm ，更佳為20～80 μm ，再更佳為40～80 μm 。樹脂薄膜的厚度為9 μm 以上時，作為電池外裝用包裝材使用時，可得到充分之熱封強度，相對於電解液等之耐腐蝕性變良好。樹脂薄膜的厚度為100 μm 以下時，作為電池外裝用包裝材使用時，包裝材的強度為充分，且成形性變良好。

【0073】

<接著層>

接著層擔當接著上述金屬箔與樹脂薄膜的功能。接著層可藉由對本接著劑照射紫外線等之活性能量線，使本接著劑硬化而得到。

接著層的厚度若可接著金屬箔與樹脂薄膜，則並未特別限定，但較佳為0.5～10 μm ，更佳為1～5 μm 。

【0074】本實施形態之層合體，若金屬箔與樹脂薄膜透過由本接著劑所得之接著劑層層合，則可包含其他金屬箔彼此及/或樹脂薄膜彼此透過由本接著劑所得之接著劑層層合之層。本實施形態之層合體不僅係金屬箔與樹脂薄膜僅透過接著劑層層合者，並且亦包含於金屬箔與接著層之間包含接著劑層以外之層者。例如，本實施形態之層合體於金屬箔與接著劑層之間可包含後述之中間樹脂層等。

【0075】本實施形態之層合體可藉由於金屬箔的表面塗佈本接著劑，於前述塗佈面上層合樹脂薄膜進行壓著後，照射紫外線等之活性能量線，使本接著劑硬化來製

造。或可藉由於樹脂薄膜表面塗佈本接著劑，於前述塗佈面上層合金屬箔進行壓著後，照射紫外線等之活性能量線，使本接著劑硬化來製造。即使在前述之任一方法，於活性能量線之照射後，亦可將層合體於70~90℃加熱1小時左右。

【0076】 本實施形態之層合體的用途雖並未特別限定，但作為合適的用途，可列舉包裝用途。作為此層合體所包裝之內容物，可列舉包含酸、鹼、有機溶媒等之液狀物，例如油灰(厚塗油灰、薄塗油灰等)、塗料(油性塗料等)、漆(透明漆等)、汽車用化合物等之溶劑系者等。

又，此層合體從適合包裝鋰離子電池之電解液來看，故可適合作為電池外裝用包裝材使用。作為電池外裝用包裝材使用時，較佳為金屬箔為鋁箔，且樹脂薄膜包含熱熔著性樹脂薄膜，且於鋁箔的外側設置由耐熱性樹脂薄膜所構成之外層。

【0077】

[電池外裝用包裝材]

在一實施形態，本發明係提供一種電池外裝用包裝材，其係包含上述實施形態之層合體(以下，有時單稱為「本層合體」)。

【0078】 本實施形態之電池外裝用包裝材，較佳為於本層合體之金屬箔的外側設置由耐熱性樹脂薄膜所構成之外層者。又，如有必要，為了提高機械性強度或耐電解液性等之特性，可成為附加第1中間樹脂層或/及第2中間樹

脂層等之構成。作為較佳之形態的具體例，可列舉如下述(1)～(8)般之構成。在以下之構成，金屬箔層、接著劑層及樹脂薄膜層係與在本層合體者相同。

(1)外層/金屬箔層/接著劑層/樹脂薄膜層

(2)外層/第1中間樹脂層/金屬箔層/接著劑層/樹脂薄膜層

(3)外層/金屬箔層/第2中間樹脂層/接著劑層/樹脂薄膜層

(4)外層/第1中間樹脂層/金屬箔層/第2中間樹脂層/接著劑層/樹脂薄膜層

(5)塗層/外層/金屬箔層/接著劑層/樹脂薄膜層

(6)塗層/外層/第1中間樹脂層/金屬箔層/接著劑層/樹脂薄膜層

(7)塗層/外層/金屬箔層/第2中間樹脂層/接著劑層/樹脂薄膜層

(8)塗層/外層/第1中間樹脂層/金屬箔層/第2中間樹脂層/接著劑層/樹脂薄膜層

【0079】

(外層)

外層中，較佳為使用耐熱性、成形性、絕緣性等優異之樹脂薄膜。

例如，一般使用聚醯胺(尼龍)樹脂或聚酯樹脂之延伸薄膜等。

外層之樹脂薄膜的厚度較佳為9～50 μm 左右。外層之

樹脂薄膜的厚度未滿 $9\mu\text{m}$ 時，進行包裝材的成形時，延伸薄膜的延伸不足，於金屬箔(鋁箔等)產生縮頸，易引起成形不良。另一方面，外層之樹脂薄膜的厚度即使超過 $50\mu\text{m}$ ，特別是不僅成形性的效果不會提昇，反而降低體積能量密度。外層之樹脂薄膜的厚度更佳為 $10\sim 40\mu\text{m}$ 左右，再更佳為 $20\sim 30\mu\text{m}$ 。

【0080】 作為外層之樹脂薄膜，使用如以在將延伸薄膜的延伸方向作為 0° 時的 0° 、 45° 、 90° 之3方向的各者成為拉伸方向的方式將薄膜切出成指定的大小，進行拉伸試驗時，其拉伸強度為 $150\text{N}/\text{mm}^2$ 以上，較佳為 $200\text{N}/\text{mm}^2$ 以上，再更佳為 $250\text{N}/\text{mm}^2$ 以上，且藉由3方向之拉伸所致的延伸為 80% 以上，較佳為 100% 以上，再更佳為 120% 以上者，在得到更銳利的形狀的點較佳。藉由拉伸強度為 $150\text{N}/\text{mm}^2$ 以上或拉伸所致之延伸為 80% 以上，充分發揮上述效果。尚，拉伸強度及拉伸所致之延伸的值，係至在薄膜之拉伸試驗(試驗片之長度 $150\text{mm}\times$ 寬度 $15\text{mm}\times$ 厚度 $9\sim 50\mu\text{m}$ 、拉伸速度 $100\text{mm}/\text{分鐘}$)的破裂為止之值。試驗片分別針對3方向切出。

【0081】

(第1中間樹脂層、第2中間樹脂層)

作為第1中間樹脂層，聚醯胺樹脂、聚酯樹脂或聚乙烯樹脂等以提昇電池外裝用包裝材的機械性強度之目的來使用。第1中間樹脂層可為單層之樹脂薄膜、複層之樹脂薄膜(藉由2層之共擠出或3層之共擠出等製造)之任一種。

作為第2中間樹脂層，與第1中間樹脂層同樣地，聚醯胺樹脂、聚酯樹脂或聚乙烯樹脂或聚丙烯等之熱接著性擠出的樹脂主要以提昇耐電解液性之目的來使用。第2中間樹脂層可為單層之樹脂薄膜、複層之樹脂薄膜之任一種。

第1中間樹脂層及第2中間樹脂層的厚度雖並未特別限定，但設置此等時，通常為0.1~30 μm 左右。

【0082】

(塗層)

本實施形態之電池外裝用包裝材可於外層之上設置塗層。作為塗層的形成法，有將氣體阻隔性之聚合物塗佈在外層上之方法、將鋁金屬或氧化矽暨氧化鋁等之無機氧化物蒸鍍在外層上，將金屬及無機物之薄膜塗佈在外層上之方法等。藉由設置塗層，可得到水蒸氣及其他氣體阻隔性更為優異之電池外裝用包裝材。

【0083】本實施形態之電池外裝用包裝材係耐電解液性、耐熱性，以及水蒸氣及其他氣體阻隔性優異，適合使用在製造二次電池，特別是鋰離子電池用之電池殼。

[電池殼]

在一實施形態，本發明係提供一種電池殼，其係包含上述實施形態之電池外裝用包裝材(以下，有時單稱為「本電池外裝用包裝材」)。

【0084】本實施形態之電池殼可藉由成形本電池外裝用包裝材來製造。本電池外裝用包裝材由於成形性良好，

藉由依公知之方法成形，可簡便地得到本實施形態之電池殼。成形之方法雖並未特別限定，但藉由深拉伸成形或拉伸成形成形時，可製作複雜之形狀或尺寸精度高之電池殼。據此，本發明亦提供一種電池殼之製造方法，其係包含深拉伸成形或拉伸成形本電池外裝用包裝材。

【0085】 本實施形態之電池殼係耐電解液性、耐熱性，以及水蒸氣及其他氣體阻隔性優異，適合使用作為二次電池，特別是鋰離子電池用之電池殼。

[實施例]

【0086】 以下，雖藉由實施例及比較例更具體說明本發明，但本發明並非因此等之實施例而被做任何限制者。

【0087】

(合成例1)聚胺基甲酸酯多元醇(a1-1)的合成

於具備攪拌裝置、溫度計及冷凝器之反應容器中，投入GI-1000(日本曹達製氫化聚丁二烯多元醇)138.7g，以及TCD醇DM(OXEA公司製三環癸烷二甲醇)15.4g、Desmodur W(拜耳公司製亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯))36.5g、VISCOAT #155(大阪有機化學工業公司製環己基丙烯酸酯)190.6g、對苯二酚單甲基醚(和光純藥工業製)0.19g及KS-1260(堺化學工業製二月桂酸二丁基錫)0.04g，邊攪拌邊使用油浴，昇溫至80~85℃。然後，藉由邊攪拌2.5小時邊持續反應，而得到含有羥基之聚胺基甲酸酯(a1-1)之環己基丙烯酸酯溶液(50%wt)。尚，由原材料所求出之聚

胺基甲酸酯多元醇(a1-1)之理論羥基量成為0.258mmol/g(固體成分)。

【0088】

(合成例2)聚胺基甲酸酯多元醇(a1-2)的合成

於具備攪拌裝置、溫度計及冷凝器之反應容器中，投入GI-1000(日本曹達公司製氫化聚丁二烯多元醇)138.7g，以及TCD醇DM(OXEA公司製三環癸烷二甲醇)15.4g、Desmodur W(拜耳公司製亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯))36.5g、VISCOAT #155(大阪有機化學工業公司製環己基丙烯酸酯)95.3g、IBXA(大阪有機化學工業公司製異苾基丙烯酸酯)95.3g、對苯二酚單甲基醚(和光純藥工業製)0.19g及KS-1260(堺化學工業製二月桂酸二丁基錫)0.04g，邊攪拌邊使用油浴，昇溫至80~85℃。然後，藉由邊攪拌2.5小時邊持續反應，而得到聚胺基甲酸酯多元醇(a1-2)之環己基丙烯酸酯/異苾基丙烯酸酯溶液(50%wt)。尚，由原材料所求出之聚胺基甲酸酯多元醇(a1-2)之理論羥基量成為0.258mmol/g(固體成分)。

【0089】

(合成例3)聚胺基甲酸酯多元醇(a1-3)的合成

於具備攪拌裝置、溫度計及冷凝器之反應容器中，投入Priplast3197(CRODA公司製氫化二聚酸聚酯多元醇)142.5g，以及TCD醇DM(OXEA公司製三環癸烷二甲醇)13.6g、Desmodur W(拜耳公司製亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯))31.4g、VISCOAT #155(大阪有機化學工業公司製環己

基丙烯酸酯)93.8g、IBXA(大阪有機化學工業公司製異茨基丙烯酸酯)93.8g、對苯二酚單甲基醚(和光純藥工業製)0.19g及KS-1260(堺化學工業製二月桂酸二丁基錫)0.04g，邊攪拌邊使用油浴，昇溫至80~85℃。然後，藉由邊攪拌2.5小時邊持續反應，而得到聚胺基甲酸酯多元醇(a1-3)之環己基丙烯酸酯/異茨基丙烯酸酯溶液(50%wt)。尚，由原材料所求出之聚胺基甲酸酯多元醇(a1-3)之理論羥基量成為0.261mmol/g(固體成分)。

【0090】

(合成例4)聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(a2-1)的合成

於具備攪拌裝置、溫度計及冷凝器之反應容器中，投入GI-1000(日本曹達公司製氫化聚丁二烯多元醇)122.4g，以及TCD醇DM(OXEA公司製三環癸烷二甲醇)13.6g、Desmodur W(拜耳公司製亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯))44.2g、VISCOAT #155(大阪有機化學工業公司製環己基丙烯酸酯)92.9g、IBXA(大阪有機化學工業公司製異茨基丙烯酸酯)92.9g、對苯二酚單甲基醚(和光純藥工業製)0.19g及KS-1260(堺化學工業製二月桂酸二丁基錫)0.04g，邊攪拌邊使用油浴，昇溫至80~85℃。然後，邊攪拌2.5小時邊持續反應。然後，投入HEA(大阪有機化學工業公司製2-羥基乙基丙烯酸酯)5.6g，邊攪拌2.5小時邊持續反應，藉此而得到聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(a2-1)之環己基丙烯酸酯/異茨基丙烯酸酯溶液(50%wt)。尚，由原材料所求出之聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(a2-1)之理論羥基量成為0mmol/g(固

體成分)。

【0091】

(合成例5)聚胺基甲酸酯多元醇(a1-4)的合成

於具備攪拌裝置、溫度計及冷凝器之反應容器中，投入GI-1000(日本曹達製氫化聚丁二烯多元醇)138.7g，以及TCD醇DM(OXEA公司製三環癸烷二甲醇)15.4g、COSMONATE NBDI(三井化學公司製、降莖烷二異氰酸酯)28.7g、VISCOAT #155(大阪有機化學工業公司製環己基丙烯酸酯)182.8g、對苯二酚單甲基醚(和光純藥工業製)0.18g及KS-1260(堺化學工業製二月桂酸二丁基錫)0.04g，邊攪拌邊使用油浴，昇溫至80~85℃。然後，藉由邊攪拌2.5小時邊持續反應，而得到含有羥基之聚胺基甲酸酯(a1-4)之環己基丙烯酸酯溶液(50%wt)。尚，由原材料所求出之聚胺基甲酸酯多元醇(a1-4)之理論羥基量成為0.269mmol/g(固體成分)。

【0092】於上述合成例1~5使用之原料係如以下。

·GI-1000：日本曹達公司製氫化聚丁二烯多元醇(理論羥基量：1.23mmol/g)

·Priplast3197：CRODA公司製氫化二聚酸聚酯多元醇(理論羥基量：1.05mmol/g)

·TCD醇DM：OXEA公司製三環癸烷二甲醇(理論羥基量：10.2mmol/g)

·Desmodur W：拜耳公司製亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)(NCO含量：7.63mmol/g)

·COSMONATE NBDI：三井化學公司製降莖烷二異氰酸酯(NCO含量：9.71mmol/g)

·HEA：大阪有機化學工業公司製2-羥基乙基丙烯酸酯(理論羥基量：8.62mmol/g)

·對苯二酚單甲基醚：和光純藥工業製

·KS-1260：堺化學工業製二月桂酸二丁基錫

【0093】

(實施例1)

加入作為(A)成分之於合成例1合成之聚胺基甲酸酯多元醇(a1-1)14.5g(固體成分)、作為(B)成分之NK酯 A-DCP(新中村化學公司製、三環戊烷二甲醇二丙烯酸酯)54.0g、作為在(C)成分之(c0)成分之VISCOAT #155(包含聚胺基甲酸酯多元醇溶液中之丙烯酸單體分)20.0g、作為(c1)成分之HEAA(KJ化學公司製、N-羥基乙基丙烯酸醯胺)1.4g、作為(c2)成分之Light acrylate P-1A(共榮社化學製、2-丙烯酸醯氧基乙基酸磷酸酯)1.4g、作為(D)成分之DURANATE TKA-100(旭化成Chemicals股份有限公司製、六亞甲基二異氰酸酯之異氰脲酸酯體)5.7g、作為(E)成分之SB-PI 718(SHUANG-BANG INDUSTRIAL公司製及2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷)2.7g，以及作為其他成分之BiCAT Z(Shepherd Chemical公司製、新癸酸鋅)0.3g，調製金屬箔與樹脂薄膜之層壓用接著劑組成物。

【0094】

(實施例2~9、比較例1~6)

除了設為表1所示之摻合外，其他與實施例1同樣地進行，來調製實施例2~9及比較例1~6之接著劑組成物。

【0095】

<NCO/活性氫 比率>

將上述實施例1~9之接著劑組成物及比較例1~6之接著劑組成物之NCO/活性氫的比率由以下之式求出。尚，在本說明書，所謂「活性氫」，係意指羥基、羧基或胺基所包含之氫當中，可與異氰酸基反應之氫。

【0096】

[數1]

$$\text{NCO/活性氫的比率} = \frac{\text{(D)成分中之NCO基數}}{\text{(A)成分及(c1)成分中之活性氫的合計數}}$$

【0097】

[電池外裝用包裝材之製造]

使用上述實施例1~9或比較例1~6之接著劑組成物，將具有如以下之外層/外層用接著劑層/鋁箔層/內層用接著劑層/內層(樹脂薄膜層)之構造的電池外裝用包裝材以乾層合方式製造。

【0098】

外層：延伸聚醯胺薄膜(厚度25 μm)

外層用接著劑：胺基甲酸酯系乾層壓用接著劑(東洋莫頓股份有限公司製：AD502/CAT10、塗佈量3g/m²(塗佈時))

鋁箔層：鋁-鐵系合金之鋁箔(AA規格8079-O材、厚度

40 μm)

內層用接著劑：實施例1~9或比較例1~6之接著劑組成物(塗佈量：厚度2 μm)

內層：未延伸聚丙烯薄膜(厚度40 μm)

【0099】

<金屬箔與樹脂薄膜之層壓方法>

於具有外層/外層用接著劑層/鋁箔層之構造的層合體之鋁箔層上，使用棒塗機，塗佈接著劑組成物為2 μm 厚度，於80 $^{\circ}\text{C}$ 使用輥壓貼合內層材之未延伸聚丙烯薄膜。然後，藉由紫外線照射使接著劑組成物硬化。硬化後，藉由在80 $^{\circ}\text{C}$ 環境下放置1小時進行加熱。尚，UV照射條件以以下的條件進行。

UV照射裝置：Heraeus公司製LH6、D閥門使用

照射強度 2,400mW/cm²(UVA320~390nm)輸送帶速度10m/min

累計光量 600mJ/cm²

【0100】

[剝離強度的測定]

針對使用實施例1~9或比較例1~6之接著劑組成物所製作之電池外裝用包裝材，測定常態T字剝離強度、於85 $^{\circ}\text{C}$ 環境下之T字剝離強度及電解液溶媒浸漬後之T字剝離強度。測定的條件、方法係如下述之(1)~(3)。

【0101】

(1)常態T字剝離強度

使用長度 150mm×寬度 15mm 之試驗片及 Autograph AG-X(島津製作所股份有限公司製)，在 23℃×50%RH 環境下以試驗速度 100mm/min 剝離，測定鋁箔層與未延伸聚丙烯薄膜層間之 180°剝離強度。

【0102】

(2)於 85℃ 環境下之 T 字剝離強度

使用長度 150mm×寬度 15mm 之試驗片及 Autograph AG-X(島津製作所股份有限公司製)，放置在 85℃ 環境下，試驗片的溫度成為 85℃ 後以試驗速度 100mm/min 剝離，測定鋁箔層與未延伸聚丙烯薄膜層間之 180°剝離強度。

【0103】

(3)電解液溶媒浸漬後之 T 字剝離強度

將長度 150mm×寬度 15mm 之試驗片浸漬在電解液溶媒(乙烯碳酸酯/二乙基碳酸酯、質量比 50/50)，於 85℃ 環境下放置 24 小時後取出，與上述(1)同樣地進行，測定鋁箔層與未延伸聚丙烯薄膜層間之 180°剝離強度。

【0104】

[電解液溶媒浸漬後之被膜強度的測定]

為了測定實施例 1~9 或比較例 1~6 之接著劑組成物之電解液溶媒浸漬後之被膜強度，使用前述接著劑組成物，製作硬化接著劑薄片。

將製作之硬化接著劑薄片的長度 40mm×寬度 15mm 的試驗片，浸漬在電解液溶媒(乙烯碳酸酯/二乙基碳酸酯、質量比 50/50)，於 85℃ 環境下放置 24 小時後取出，於 23℃

×50%RH環境下以試驗速度100mm/分鐘測定拉伸強度。

【0105】

<硬化接著劑薄片試驗片之製作方法>

作為被膜強度之試驗片使用之硬化接著劑薄片的製作係用以下之方法進行。

將40mm×80mm×300μm之框型以脫模PET薄膜挾住，於內部注入實施例1~9或比較例1~6之接著劑組成物。藉由將紫外線以單面照射強度2,400mW/cm²、輸送帶速度10m/min，對兩面照射10次(累計光量6,000mJ/cm²)，合計照射12,000J/cm²，使接著劑組成物硬化。將所得之接著劑硬化物切成40mm×15mm×300μm之形狀，作為被膜強度之試驗片。

【0106】

[結果]

將上述剝離強度及被膜強度的測定結果示於表1~3。

【0107】

[表1]

組成(單位:質量%)		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	
A 成分 (固體成分)	a1	a1-1	14.5	-	-	-
		a1-2	-	14.5	-	-
		a1-3	-	-	14.5	-
		a1-4	-	-	-	-
	a2	a2-1	-	-	-	14.5
B 成分		A-DCP	54	54	54	54
C 成分	c0	VISCOAT #155	20	10	10	10
		IBXA	-	10	10	10
	c1	HEAA	1.4	1.4	1.4	1.4
	c2	P-1A	1.4	1.4	1.4	1.4
D 成分		TKA-100	5.7	5.7	5.7	5.7
E 成分		SB-PI 718	2.7	2.7	2.7	2.7
其他 成分	BiCAT Z		0.3	0.3	0.3	0.3
	A-400		-	-	-	-
	EBECRYL 600		-	-	-	-
合計			100	100	100	100
NCO / 活性氫之比率			2.1	2.1	2.1	2.8
T 字 剝離強度 (N/15mm)	常態		15.1	16.0	16.4	15.3
	85°C 環境下		6.3	7.2	6.8	6.2
	電解液溶媒浸漬後		9.6	10.0	8.9	8.0
電解液溶媒浸漬後 被膜強度(MPa)			16.1	16.6	12.2	16.7

【 0108 】

[表2]

組成(單位:質量%)		實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	
A 成分 (固體成分)	a1	a1-1	20	4	10	14.5	-
		a1-2	-	-	-	-	-
		a1-3	-	-	-	-	-
		a1-4	-	-	-	-	14.5
	a2	a2-1	-	-	-	-	-
B 成分	A-DCP	50	80	30	52.4	54	
C 成分	c0	VISCOAT #155	18.5	4.5	48.5	14.5	20
		IBXA	-	-	-	-	-
	c1	HEAA	1.4	1.4	1.4	2.8	1.4
	c2	P-1A	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
D 成分	TKA-100	5.7	5.7	5.7	11.4	5.7	
E 成分	SB-PI 718	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	
其他 成分	BiCAT Z	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	A-400	-	-	-	-	-	
	EBECRYL 600	-	-	-	-	-	
合計		100	100	100	100	100	
NCO / 活性氫之比率		2.0	2.6	2.3	2.4	2.1	
T 字剝離強度 (N/15mm)	常態	15.0	14.5	14.6	15.0	15.4	
	85°C 環境下	6.4	5.4	5.8	6.3	5.4	
	電解液溶媒浸漬後	8.4	9.5	7.8	8.7	9.2	
電解液溶媒浸漬後 被膜強度 (MPa)		11.8	31.8	5.2	15.6	15.6	

【 0109 】

[表3]

組成(單位:質量%)		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
A 成分 (固體成分)	a1	a1-1	-	20	15.3	14.5	14.5	30
		a1-2	-	-	-	-	-	-
		a1-3	-	-	-	-	-	-
		a1-4	-	-	-	-	-	-
	a2	a2-1	-	-	-	-	-	-
B 成分		A-DCP	75	54	26.5	-	-	50
C 成分	c0	VISCOAT #155	13.5	20.5	22.8	20	20	8.5
		IBXA	-	-	23.3	-	-	-
	c1	HEAA	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	1.4
	c2	P-1A	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	1.4
D 成分		TKA-100	5.7	-	6.0	5.7	5.7	5.7
E 成分		SB-PI 718	2.7	2.7	2.9	2.7	2.7	2.7
其他 成分	BiCAT Z		0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3
	A-400		-	-	-	54	-	-
	EBECRYL 600		-	-	-	-	54	-
合計			100	100	100	100	100	100
NCO / 活性氫之比率			2.8	0	2.1	2.1	2.1	1.7
T 字 剝離強度 (N/15mm)	常態		14.4	8.7	15.0	無法 測定	無法 測定	無法 測定
	85°C 環境下		5.8	2.1	4.5			
	電解液溶媒浸漬後		1.4	<1.0	3.3			
電解液溶媒浸漬後 被膜強度(MPa)			無法 測定	13.4	2.9			

【0110】表1~3中之原料係如以下。

(B)成分

· A-DCP：新中村化學工業公司製三環癸烷二甲醇二
丙烯酸酯

(C)成分

(c0)成分

·VISCOAT #155：大阪有機化學工業公司製環己基丙烯酸酯
·IBXA：大阪有機化學工業公司製異苸基丙烯酸酯

(c1)成分

·HEAA：KJ Chemicals公司製N-羥基乙基丙烯酸醯胺(理論羥基量：8.70mmol/g)

(c2)成分

·P-1A：共榮社化學公司製2-丙烯酸醯氧基丁基酸磷酸酯

(D)成分

·TKA-100：旭化成公司製六亞甲基二異氰酸酯之異氰脲酸酯化物(NCO含量：5.35mmol/g)

(E)成分

·SB-PI 718：SHUANG-BANG INDUSTRIAL 公司製2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷其他成分

·BiCAT Z：Shepherd Chemical公司製、新癸酸鋅·A-400：新中村化學公司製聚乙二醇#400 二丙烯酸酯·EBECRYL 600：Daicel allnex公司製雙酚A型環氧丙烯酸酯

【0111】於實施例1~9之接著劑組成物，常態T字剝離強度、於85℃環境下之T字剝離強度及電解液溶媒浸漬

後之T字剝離強度，以及電解液溶媒浸漬後之被膜強度皆顯示良好的強度。

【0112】另一方面，比較例1之接著劑組成物與實施例1~9之接著劑組成物比較，電解液溶媒浸漬後之T字剝離強度劣化。又，比較例1之接著劑組成物由於硬化物脆，無法製作硬化接著劑薄片，故被膜強度無法測定。

比較例2之接著劑組成物與實施例1~9之接著劑組成物比較，於85°C環境下之T字剝離強度及電解液溶媒浸漬後之T字剝離強度劣化。

比較例3之接著劑組成物與實施例1~9之接著劑組成物比較，電解液溶媒浸漬後之T字剝離強度及電解液溶媒浸漬後之被膜強度劣化。

比較例4雖為取代(B)成分，摻合聚乙二醇骨架之二丙烯酸酯的接著劑組成物，但與(A)成分之相溶性劣化並分離。因此，無法製作電池外裝用包裝材及硬化接著劑薄片，剝離強度及被膜強度無法測定。

比較例5雖為取代(B)成分，摻合環氧丙烯酸酯之接著劑組成物，但與(A)成分之相溶性劣化並分離。又，由於為高黏度，故無法製作電池外裝用包裝材及硬化接著劑薄片，剝離強度及被膜強度無法測定。

比較例6雖為過剩地摻合(A)成分之接著劑組成物，但黏度高且塗佈性劣化。因此，無法製作電池外裝用包裝材及硬化接著劑薄片，剝離強度及被膜強度無法測定。

[產業上之可利用性]

【0113】本發明之金屬箔與樹脂薄膜層壓用UV硬化型接著劑組成物，係生產性優異，即使在電解液浸漬後或高溫下亦具有優異之接著力，特別適合在鋁箔與熱熔著性樹脂薄膜的接合用。又，本發明之層合體從耐熱性、耐電解液性優異來看，適合使用在鋰離子電池等之二次電池的製作所使用之電池外裝用包裝材，藉由成形此層合體，可製造耐熱性、耐電解液性優異之電池殼。而且藉由使用該電池殼，使壽命長之安全的二次電池的製造變可能。



201923012

【發明摘要】

【中文發明名稱】

接著劑、層合體、電池外裝用包裝材、電池殼及電池殼之製造方法

【英文發明名稱】

ADHESIVE, LAMINATE, PACKAGING MATERIAL FOR BATTERY, BATTERY CASE, AND METHOD FOR PRODUCING BATTERY CASE

【中文】

本發明為一種金屬箔與樹脂薄膜之層壓用接著劑，其係包含(A)具有選自由羥基、羧基及丙烯醯基所構成之群組中之至少1種類的官能基之聚胺基甲酸酯1~20質量%、(B)不具有活性氫，且具有2個以上乙烯性不飽和鍵之單體30~90質量%、(C)具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體1~55質量%、(D)聚異氰酸酯化合物1~15質量%及(E)光起始劑0.5~5質量%。前述(B)具有環狀構造，前述(C)具有直鏈狀羥基、分枝鏈狀羥基或環烷基。

【 英文 】

An adhesive for laminating a metal foil to resin film, comprising (A) 1 to 20 % by mass of polyurethane having at least one functional group selected from the group consisting of a hydroxy group, a carboxy group, and acryloyl group, (B) 30 to 90 % by mass of monomer having no active hydrogen and two or more ethylenically unsaturated bonds, (C) 1 to 55 % by mass of aliphatic monomer having one ethylenically unsaturated bond, (D) 1 to 15 % by mass of polyisocyanate compound, and (E) 0.5 to 5 % by mass of photoinitiator. The component (B) has a cyclic structure, and the component (C) has a linear hydrocarbon group, a branched hydrocarbon group or a cycloalkyl group.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種接著劑，其係金屬箔與樹脂薄膜之層壓用接著劑，其特徵為包含：(A)具有選自由羥基、丙烯醯基及羧基所構成之群組中之至少1種的官能基之聚胺基甲酸酯1~20質量%、

(B)不具有活性氫基，具有2個以上乙烯性不飽和鍵之單體30~90質量%、

(C)具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體1~55質量%、

(D)聚異氰酸酯化合物1~15質量%及

(E)光起始劑0.5~5質量%、

其中，前述(B)係具有選自由脂環構造、芳香環構造及雜環構造所構成之群組中之至少1種的環狀構造，

前述(C)係具有選自由碳原子數1~12之鏈狀烴基及碳原子數5~10之脂環式基所構成之群組中之至少1種的基。

【第2項】

如請求項1之接著劑，其中，前述(A)係包含選自由聚胺基甲酸酯多元醇(a1)、聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(a2)及含有羧基之聚胺基甲酸酯(a3)所構成之群組中之至少1種。

【第3項】

如請求項2之接著劑，其中，前述聚胺基甲酸酯多元醇(a1)係共聚合(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴及(3)聚異氰酸酯化合物所

得之聚胺基甲酸酯多元醇。

【第4項】

如請求項3之接著劑，其中，前述多元醇係選自由(1a)未包含脂環構造之聚烯烴多元醇，以及(1b)具有由氫化二聚酸所衍生之構成單位及由氫化二聚物二醇所衍生之構成單位的聚酯多元醇所構成之群組中之至少1種。

【第5項】

如請求項2之接著劑，其中，前述聚胺基甲酸酯丙烯酸酯(a2)係共聚合(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴、(3)聚異氰酸酯化合物及(4)具有一個以上之羥基的(甲基)丙烯酸酯所得之聚胺基甲酸酯丙烯酸酯。

【第6項】

如請求項2之接著劑，其中，前述含有羧基之聚胺基甲酸酯(a3)係共聚合(1)多元醇、(2)一併具有飽和或不飽和之環式烴構造與2個以上之羥基的烴、(3)聚異氰酸酯化合物及(5)具有一個以上之羥基與一個以上之羧基的化合物所得之含有羧基之聚胺基甲酸酯。

【第7項】

如請求項1之接著劑，其中，前述(C)係包含：包含活性氫基且具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c1)。

【第8項】

如請求項1之接著劑，其中，前述(C)係包含：含有磷且具有一個乙烯性不飽和鍵之脂肪族單體(c2)。

【第9項】

如請求項7之接著劑，其中，前述(D)所包含之異氰酸基(Isocyanato)數相對於前述(A)及前述(c1)所包含之活性氫的合計數的比率(NCO/活性氫)，為1.5以上。

【第10項】

一種層合體，其係金屬箔與樹脂薄膜透過接著劑層層合之層合體，且該接著劑層係使如請求項1~9中任一項之接著劑硬化而成。

【第11項】

如請求項10之層合體，其中，前述金屬箔為鋁箔，前述樹脂薄膜包含熱熔著性樹脂薄膜。

【第12項】

如請求項10之層合體，其中，前述金屬箔的厚度為10~100 μm ，前述樹脂薄膜的厚度為9~100 μm 。

【第13項】

一種電池外裝用包裝材，其係包含如請求項10之層合體。

【第14項】

一種電池殼，其係包含如請求項13之電池外裝用包裝材。

【第15項】

一種電池殼之製造方法，其係包含深拉伸成形或拉伸成形如請求項13之電池外裝用包裝材。