



(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 I865664 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：109141239

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C09J123/26 (2006.01)**C09J11/06 (2006.01)****B32B7/12 (2006.01)****B32B15/085 (2006.01)****B65D65/40 (2006.01)****B65D85/88 (2006.01)****H01M10/0525(2010.01)**

(30)優先權：2019/11/27

日本

2019-214471

(71)申請人：日商東洋紡MC股份有限公司(日本) TOYOBO MC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：藤本基喜 FUJIMOTO, MOTOKI (JP)；柏原健二 KASHIHARA, KENJI (JP)

(74)代理人：周良吉；周宜新

(56)參考文獻：

TW 201825634A

TW 201900819A

JP 2016-125042A

審查人員：林君燕

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

聚烯烴系黏接劑組成物

(57)摘要

本發明之課題係提供一種黏接劑組成物，係展現與聚烯烴樹脂基材及金屬基材的黏接性良好及耐電解液性，且發揮優秀耐熱性。且提供：含有由該黏接劑組成物構成的黏接劑層之疊層體、要求耐熱性及耐電解液性之使用該疊層體之包裝材料，及以該疊層體作為構成構件之鋰離子電池用包裝材料。

本發明之解決手段係一種黏接劑組成物，含有酸改性聚烯烴(A)、異氰酸酯硬化劑(B)、及含酸酐化合物(C)；相對於酸改性聚烯烴(A)100 質量份，酸酐單體(C)為 0.1 質量份以上，20 質量份以下。



I865664

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚烯烴系黏接劑組成物

【中文】

本發明之課題係提供一種黏接劑組成物，係展現與聚烯烴樹脂基材及金屬基材的黏接性良好及耐電解液性，且發揮優秀耐熱性。且提供：含有由該黏接劑組成物構成的黏接劑層之疊層體、要求耐熱性及耐電解液性之使用該疊層體之包裝材料，及以該疊層體作為構成構件之鋰離子電池用包裝材料。

本發明之解決手段係一種黏接劑組成物，含有酸改性聚烯烴(A)、異氰酸酯硬化劑(B)、及含酸酐化合物(C)；相對於酸改性聚烯烴(A)100質量份，酸酐單體(C)為0.1質量份以上，20質量份以下。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚烯烴系黏接劑組成物

【技術領域】

【0001】

本發明關於黏接劑組成物、疊層體，及鋰離子電池用包裝材料。

【先前技術】

【0002】

近年來，作為使用於電腦、手機等移動終端設備、攝影機、衛星等的電池，有在積極開發能夠超薄型化、小型化之鋰離子電池(以下稱為LiB)。該LiB的包裝材料，與以往使用的金屬製罐不同，由於輕量且可自由地選擇電池的形狀之優點，有在使用如基材層/阻隔層/密封層之構成的疊層體。

【0003】

LiB，就電池內容物而言，包含正極材及負極材，且還包含在碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等非質子性溶劑中溶解了鋰鹽之電解液，又或是由含浸了該電解液的聚合物凝膠構成之電解質層。若如此之強滲透性的溶劑通過密封層，會使阻隔層與密封層間的層合強度降低而產生剝離(delamination)，最終產生電解液漏出之類的問題。此外，做為電池電解質的鋰鹽係使用 LiPF_6 、 LiBF_4 等物質，此等鹽經由與水分的水解反應產生氫氟酸，由於氫氟酸會腐蝕阻隔層而使層合強度降低。因此電池用包裝材料，必須具有對於如此電解質之耐性。

【0004】

此外，設想LiB會使用於各種環境下，而需要具備有更嚴苛的耐性。例如，使用於行動設備時，被要求在車內等60~70°C的高溫環境下之耐漏液性。此外，設想使用於手機且意外地落入水中，亦需有水分無法滲入之耐水性。

【0005】

基於如此狀況，有各種改善耐電解液性之鋰電池用包裝材料的提案(例如，參照專利文獻1~2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]國際公開2014/123183號小冊

[專利文獻2]國際公開2017/187904號小冊

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】

但是，上述提案之黏接劑組成物，就耐熱性之點仍然不足夠。具體來說，在車載用途上，係設想在相較於一般小型的LiB用途更惡劣的環境下使用。因此，上述提案之黏接劑組成物，在高溫環境下硬化後的黏接劑之黏接性變弱，長期下來浸漬電解液後的黏接強度降低，就耐熱性及耐久性之方面也依然不足夠。

【0008】

本發明係提供一種黏接劑組成物，係展現與聚烯烴樹脂基材及金屬基材的黏接性良好及耐電解液性，且發揮優秀耐熱性。此外，提供含有由該黏接劑組成物形成的黏接劑層之疊層體、要求耐熱性及耐電解液性之使用該疊層體之包裝材料，及以該疊層體作為構成構件之鋰離子電池用包裝材料。

[解決課題之手段]

【0009】

為了達成上述課題，本案發明者等經過深入探討，發現藉由摻合預定量之酸改性聚烯烴、異氰酸酯硬化劑及酸酐化合物，可達成耐熱性及耐電解液性特別優秀，且黏接性良好，乃完成並提出以下的發明。

意即本發明係由以下的構成所形成。

【0010】

[1]一種黏接劑組成物，含有酸改性聚烯烴(A)、異氰酸酯硬化劑(B)，及含酸酐化合物(C)；相對於該酸改性聚烯烴(A)100質量份，酸酐單體(C)為0.1質量份以上20質量份以下。

[2]以含酸酐基化合物(C)含有碳數3以上20以下之烴基為佳。

[3]以酸改性聚烯烴(A)的酸價為2~50mgKOH/g為佳。

[4]相對於酸改性聚烯烴(A)100質量份，以含有異氰酸酯硬化劑(B)0.5~70質量份、含有有機溶劑(D)80~2000質量份為佳。

[5]有機溶劑(D)，為溶劑(D1)與溶劑(D2)之混合液，溶劑(D1)係選自於由芳香族烴、脂肪族烴、脂環族烴及鹵化烴所構成之群組中之1種以上的溶劑，溶劑(D2)係選自於含氧有機溶劑中之1種以上的溶劑，以溶劑(D1)/溶劑(D2)=50~97/50~3(質量比)為佳。

[6]以含酸酐基化合物(C)的分子量為100g/mol以上、500g/mol以下，酸價為150mgKOH/g以上、800mgKOH/g以下為佳。

[7]用於黏接聚烯烴樹脂基材與金屬基材之黏接劑組成物。藉由上述黏接劑組成物黏接的聚烯烴樹脂基材及金屬基材之疊層體。以上述記載之疊層體作為構成構件之電池用包裝材料。以上述記載之疊層體作為構成構件之鋰離子電池用包裝材料。

[8]一種鋰離子電池包裝材用黏接劑組成物，含有酸改性聚烯烴(A)、異氰酸酯硬化劑(B)，及含酸酐基化合物(C)。

[發明之效果]

【0011】

本發明之黏接劑組成物，由於含有酸改性聚烯烴、異氰酸酯硬化劑及酸酐，可展現與聚烯烴樹脂基材及金屬基材之良好黏接性及長期的耐電解液性，且硬化後展現優秀耐熱性。

【實施方式】

【0012】

以下，針對本發明的實施型態進行詳細說明。

【0013】

<酸改性聚烯烴(A)>

本發明使用的酸改性聚烯烴(A)雖然並無限定，以使用經酸改性的 α -烯烴之聚合物或是共聚物為佳，以對於聚乙烯、聚丙烯及丙烯· α -烯烴共聚物中之至少1種接枝 α,β -不飽和羧酸及其酸酐中之至少1種為較佳。

【0014】

α -烯烴可舉例為碳數2以上者，具體來說，可舉例為乙烯、丙烯、1-丁烯、2-甲基-1-丙烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、2-乙基-1-丁烯、2,3-二甲基-1-丁烯、2-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-丁烯、1-庚烯、甲基-1-己烯、二甲基-1-戊烯、乙基-1-戊烯、三甲基-1-丁烯、甲基乙基-1-丁烯、1-辛烯、甲基-1-戊烯、乙基-1-己烯、二甲基-1-己烯、丙基-1-庚烯、甲基乙基-1-庚烯、三甲基-1-戊烯、丙基-1-戊烯、二乙基-1-丁烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯，藉由使1種或是2種以上之上述 α -烯烴聚合，可形成 α -烯烴的聚合物或是共聚物。

【0015】

丙烯· α -烯烴共聚物，係以丙烯作為主體對於其共聚合 α -烯烴而得者。 α -烯烴，例如為乙烯、1-丁烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、乙酸乙烯酯等，可使用1種又或是數種。此等 α -烯烴中，以乙烯、1-丁烯為佳，以1-丁烯為最佳。

【0016】

就酸改性而言，係以使酸官能基聚合為佳。酸官能基可使用 α,β -不飽和羧酸及其衍生物中之至少1種以上，作為 α,β -不飽和羧酸之衍生物以酸酐為佳。 α,β -不飽和羧酸及其酸酐中至少1種，例如可舉例為馬來酸、伊康酸、檸康酸及它們的酸酐。當中以酸酐為佳，以馬來酸酐為較佳。具體來說，舉例為馬來酸酐改性聚丙烯、馬來酸酐改性丙烯·乙烯共聚物、馬來酸酐改性丙烯·1-丁烯共聚物、馬來酸酐改性丙烯·乙烯·1-丁烯共聚物等，這些酸改性聚烯烴可使用1種又或是組合2種類以上使用。其中以馬來酸酐改性丙烯·1-丁烯共聚物為佳。

【0017】

酸改性聚烯烴(A)的酸價，從與聚烯烴樹脂基材的黏接性、與異氰酸酯硬化劑(B)的交聯密度之觀點看，以2~50mgKOH/g之範圍為佳。以3~40mgKOH/g為較佳，以4~30mgKOH/g為更佳，以5~20mgKOH/g之範圍為特佳。若為2mgKOH/g以上，由於交聯密度提高而有黏接性優秀之傾向。另一方面，為50mgKOH/g以下則適用期(pot life)特性良好。

【0018】

酸改性聚烯烴(A)的熔點(Tm)，以50°C~95°C的範圍為佳。以60°C~93°C的範圍為較佳，以65°C~92°C的範圍為特佳，以75°C~90°C的範圍為更佳，以78°C~85°C的範圍為最佳。若為50°C以上，有源自結晶的凝聚力變強，黏接性、耐化學性優秀之傾向。另一方面，若為95°C以下，則適用期特性、流動性良好，可改善在黏接時的操作性。

【0019】

酸改性聚烯烴(A)，就烯烴成分而言以含有丙烯40質量%以上為佳。以50質量%以上為較佳，以60質量%以上為更佳，以70質量%以上為特佳。丙烯含量越多，越改善與聚烯烴基材之黏接性。

【0020】

酸改性聚烯烴(A)，就烯烴成分而言以含有丙烯及1-丁烯為佳。此外，丙烯及1-丁烯的莫耳比的範圍以丙烯/1-丁烯=98~60/2~40為佳，以90~70/10~30為較佳。藉由丙烯的莫耳比為60%以上，可展現與聚烯烴基材之黏接性優秀。此外，若1-丁烯的莫耳比為2%以上，則對有機溶劑的溶解性增加，可改善作為黏接劑的塗佈性。

【0021】

作為烯烴成分，丙烯及1-丁烯成分的合計值以62莫耳%以上為佳。以80莫耳%以上為較佳，以90莫耳%以上為更佳，以95莫耳%以上為特佳，也可以是100莫耳%。若為62莫耳%以上，則黏接性及耐藥品性良好。

【0022】

酸改性聚烯烴(A)的重量平均分子量(Mw)，以10,000~200,000的範圍為佳。以20,000~180,000的範圍為較佳，以30,000~160,000的範圍為更佳，以40,000~140,000的範圍為特佳，以50,000~110,000的範圍為最佳。若為10,000以上，則有凝聚力變強黏接性優秀之傾向。另一方面，若200,000以下，由於流動性良好，可改善在黏接時的操作性。

【0023】

酸改性聚烯烴(A)製造方法並無特別限定，例如舉例為自由基接枝反應等(意即對於作為主鏈的單體生成自由基，以此自由基為聚合起始點，使不飽和羧酸及酸酐進行接枝聚合反應)。

【0024】

自由基產生劑雖然並無特別限定，可舉例為有機過氧化物、偶氮腈類。其中以使用有機過氧化物為佳。有機過氧化物，舉例為過氧化苯二甲酸二-第三丁酯、第三丁基過氧化氫、過氧化二異丙苯、過氧化苯甲醯、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化-2-乙基己酸第三丁酯、過氧化新戊酸第三丁酯、過氧化甲乙酮、二-第三丁基過氧化物、過氧化月桂醯等。偶氮腈類可舉例為偶氮雙異丁腈、偶氮雙異丙腈。

【0025】

這些酸改性聚烯烴(A)，可單獨使用或是組合2種以上使用。

【0026】

<異氰酸酯硬化劑(B)>

本發明的黏接劑組成物含有異氰酸酯硬化劑(B)。藉由使用異氰酸酯作為硬化劑，可從初始黏接便發揮優良之黏接強度及耐熱性。

本發明使用的異氰酸酯硬化劑並無特別限定，以使用二異氰酸酯、三異氰酸酯及由它們衍生而來的化合物為佳。作為異氰酸酯硬化劑可列舉芳香族系硬化劑、脂肪族系硬化劑及脂環族系硬化劑，例如作為芳香族系硬化劑可列舉2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、亞二甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯，作為脂肪族系硬化劑可列舉六亞甲基二異氰酸酯(HDI)，作為脂環族系硬化劑可列舉異佛爾酮二異氰酸酯、雙(4-異氰酸基環己基)甲烷，又或是氫化二苯基甲烷二異氰酸酯等二異氰酸酯。此外，可列舉為由上述二異氰酸酯衍生而來的化合物，意即上述二異氰酸酯之異氰尿酸酯體、加成物體、雙脲體、脲二酮(uretdione)體、脲基甲酸酯體、具有異氰酸酯殘基之預聚物(由二異氰酸酯與多元醇獲得之低聚物)、三環氧丙基異氰尿酸酯，又或是它們的複合體等。此等可單獨使用，亦可組合任意2種以上使用。本發明使用的異氰酸酯硬化劑以脂肪族系硬化劑為佳。

【0027】

本發明使用的異氰酸酯硬化劑(B)，當中由於耐電解液性優秀之理由，以具有上述二異氰酸酯化合物之異氰尿酸酯體為佳。

【0028】

本發明黏接劑組成物的異氰酸酯硬化劑(B)的摻合量，相對於酸改性聚烯烴(A)100質量份，以0.5~70質量份的範圍為佳，以5~50質量份為較佳，以15~40質

量份的範圍為更佳，以28~35質量份的範圍為特佳。特別是藉由令異氰酸酯硬化劑(B)為15質量份以上，可得到具有高耐熱性之黏接劑組成物。若小於0.5質量份，則有時有無法得到足夠的硬化效果，黏接性及耐化學性會降低之情況。0.5~70質量份的範圍係適用期特性及黏接性良好，此外可抑制追隨性降低所導致之成形時針孔的產生。另外從成本面之觀點來看亦為佳。

【0029】

<含酸酐基化合物(C)>

本發明的黏接劑組成物，含有含酸酐基化合物(C)。含酸酐基化合物(C)係排除酸改性聚烯烴(A)之化合物。藉由含有含酸酐基化合物(C)，在異氰酸酯硬化後的疊層體中，即使在異氰酸酯硬化劑(B)的摻含量相對於酸改性聚烯烴(A)100質量份，摻合了10質量份以上之情況，亦可以維持耐電解液性不會降低。雖然尚未確定能維持耐電解液性之理由，據推測為藉由與未反應的異氰酸酯基反應，異氰酸酯末端消失而高分子量化的緣故。

【0030】

可在本發明中使用的含酸酐基化合物(C)的分子量，以100g/mol以上、500g/mol以下為佳。以150g/mol以上為較佳，以200g/mol以上為更佳。此外，以450g/mol以下為佳，以400g/mol以下為更佳。分子量若為500g/mol以下則與酸改性聚烯烴(A)或是異氰酸酯硬化劑(B)的相容性良好，可改善黏接性。此外，若為100g/mol以上則硬化前含酸酐基化合物(C)不會滲出，有黏接性良好之傾向。

【0031】

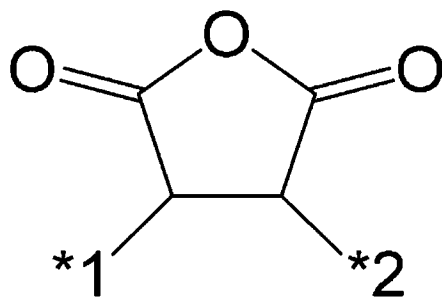
含酸酐基化合物(C)的酸價以150mgKOH/g以上、800mgKOH/g以下為佳。以250mgKOH/g以上為較佳，以300mgKOH/g以上為更佳。此外，以600mgKOH/g

以下為較佳，以500mgKOH/g以下為更佳。酸價若為800mgKOH/g以下，則硬化前含酸酐基化合物(C)不會滲出，黏接性亦變的良好。此外，酸價若為150mgKOH/g以上，則維持耐電解液性之效果易變得良好。

【0032】

含酸酐基化合物(C)係1分子中具有1個以上的酸酐基。酸酐基以環狀為佳，含酸酐基化合物(C)以含有化學式(1)的構造為較佳。*1及/又或是*2為含酸酐基化合物(C)中之與碳原子或是氮原子的鍵結手。含酸酐基化合物(C)可舉例為琥珀酸酐、馬來酸酐、戊二酸酐、丁基琥珀酸酐、己基琥珀酸酐、辛基琥珀酸酐、十二烷基琥珀酸酐、3-十二烯基琥珀酸酐、四丙烯基琥珀酸酐、丁基馬來酸酐、戊基馬來酸酐、己基馬來酸酐、辛基馬來酸酐、癸基馬來酸酐、十二烷基馬來酸酐、丁基麩胺酸酐、己基麩胺酸酐、庚基麩胺酸酐、辛基麩胺酸酐、癸基麩胺酸酐、十二烷基麩胺酸酐等具有烷基鏈及酸酐基之含酸酐基化合物、焦蜜石酸酐、苯偏三酸酐、二苯甲酮四羧酸二酐、四氫苯二甲酸酐、甲基四氫苯二甲酸酐、甲基五氫苯二甲酸酐、甲基三氫苯二甲酸酐、三烷基四氫苯二甲酸酐、甲基環己烯二羧酸酐、氯橋酸酐、四溴苯二甲酸酐等具有脂環構造或是芳香環構造、及酸酐基之含酸酐基化合物等。可單獨1種使用，亦可並用多種。其中從可操作性之觀點來看，以使用在室溫下為液態之3-十二烯基琥珀酸酐為佳。

[化1]



【0033】

含酸酐基化合物(C)，以具有烴基為佳，以烴基與酸酐基鍵結為較佳。此外，以烴基係直鏈為較佳。藉由含有烴基，改善溶劑溶解性及與酸改性聚烯烴(A)或是異氰酸酯硬化劑(B)的相容性，提高耐電解液性的維持效果。此外，由於烴基為直鏈，與酸改性聚烯烴(A)的相容性變得特別良好，且適用期變得良好而為優選。

【0034】

上述烴基的碳數以3以上20以下為佳。以5以上為較佳，以8以上為更佳。此外，以18以下為較佳，以15以下為更佳。烴基的碳數若為3以上，可改善與酸改性聚烯烴(A)及異氰酸酯硬化劑(B)的相容性，耐電解液性及黏接性變得良好。特別是11以上15以下更改善相容性，適用期變得更為良好。

【0035】

本發明的黏接劑組成物中含酸酐基化合物(C)的含量，相對於酸改性聚烯烴(A)100質量份，為0.1質量份以上，20質量份以下。以0.3質量份以上為較佳，以0.5質量份以上為更佳，以1質量份以上為特佳。此外，以10質量份以下為較佳，以8質量份以下為更佳，以5質量份以下為特佳。若含量超過20質量份，有耐電解液性明顯下降之虞。此外，若為0.1質量份以上，則展現添加含酸酐基化合物

(C)之效果，在摻合過量的異氰酸酯硬化劑(B)時，耐電解液性變得良好。此外，若為20質量份以下，不僅耐熱性、黏接性良好，且有長期顯示出優秀耐電解液性之傾向。

【0036】

<有機溶劑(D)>

本發明的黏接劑組成物，更可含有有機溶劑(D)。本發明使用的有機溶劑(D)，只要係可溶解酸改性聚烯烴(A)、異氰酸酯硬化劑(B)及含酸酐基化合物(C)者，並無特別限定。

【0037】

有機溶劑(D)，相對於酸改性聚烯烴(A)100質量份，以80質量份以上為佳，以90質量份以上為較佳，以100質量份以上為更佳，以110質量份以上為特佳。此外，以2000質量份以下為佳，以1800質量份以下為較佳，以1500質量份以下為更佳，以1200質量份以下再更佳，以1000質量份以下為特佳，以900質量份以下為最佳。小於上述範圍，則有時溶液狀態及適用期特性降低，若超出上述範圍，從製造成本、運輸成本之方面來看有時會變得不利。

【0038】

有機溶劑(D)，從黏接劑組成物的溶液狀態及適用期特性之觀點來看，以使用選自於由芳香族烴、脂肪族烴及脂環族烴所構成的群組中之1種以上的溶劑(D1)為佳，以使用上述(D1)及選自於含氧有機溶劑中之1種以上的溶劑(D2)之混合液為較佳。含氧有機溶劑，係在有機溶劑中之構造中具有氧原子者，可舉例以醇系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑及二元醇系溶劑為佳。作為有機溶劑(D1)，具體來說可舉例為苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴，己烷、庚烷、辛烷、癸烷等脂

肪族系烴，環己烷、環己烯、甲基環己烷、乙基環己烷等脂環族烴，可以為1種或是並用2種以上。藉由使用(D1)作為有機溶劑，改善了酸改性聚烯烴(A)的溶解性，有利於溶液安定性及對基材的潤濕性。特別是由作業環境性、乾燥性來看，以甲基環己烷、甲苯為佳。作為溶劑(D2)，具體來說可舉例為甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、己醇、丙二醇、苯酚等醇系溶劑，丙酮、甲基異丁基酮、甲乙酮、戊酮、己酮、環己酮、異佛爾酮、苯乙酮等酮系溶劑，乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯、乙酸戊酯、丙酸甲酯、甲酸丁酯等酯系溶劑，甲基賽珞蘇、乙基賽珞蘇、乙二醇一正丁基醚、乙二醇一異丁基醚、乙二醇一第三丁基醚、二乙二醇一正丁基醚、二乙二醇一異丁基醚、三乙二醇一正丁基醚、四乙二醇一正丁基醚等二元醇醚系溶劑等，可以為1種又或是並用2種以上。

【0039】

溶劑(D1)及溶劑(D2)的混合比，以溶劑(D1)/溶劑(D2)=40~97/60~3(質量比)為佳，以45~95/45~5(質量比)為較佳，以50~80/50~20(質量比)為更佳，以55~70/45~30(質量比)為特佳。藉由在上述範圍內，黏接劑組成物的溶液狀態及適用期特性良好。此外，以溶劑(D1)為芳香族烴或是脂環族烴、溶劑(D2)為酮系溶劑或是酯系溶劑為特佳。以溶劑(D1)為環己烷及甲基環己烷、溶劑(D2)為甲乙酮及乙酸乙酯為更佳。

【0040】

本發明之黏接劑組成物，在不損及本發明的性能的範圍內，除了上述酸改性聚烯烴(A)、異氰酸酯硬化劑(B)及含酸酐基化合物(C)以外，可摻合使用其他各種賦黏劑、塑化劑、應力緩和劑、硬化促進劑、阻燃劑、顏料、抗結塊劑等添加劑。

【0041】**<疊層體>**

本發明之疊層體，係以本發明之黏接劑組成物疊層聚烯烴樹脂基材及金屬基材而成者。

【0042】

疊層方法，可利用以往公知的層合製造技術。雖然並無特別限定，例如，使用輥塗機及棒塗佈機等適當的塗佈手段在金屬基材的表面塗佈黏接劑組成物並乾燥。乾燥後，在形成於金屬基材表面的黏接劑組成物之層(黏接劑層)處於熔融狀態時，在該塗佈面將聚烯烴樹脂基材以疊層黏接(層合黏接)可得到疊層體。

藉由上述黏接劑組成物形成的黏接劑層之厚度並無特別限定，以 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 為佳，以 $0.8\sim 9.5\mu\text{m}$ 為較佳，以 $1\sim 9\mu\text{m}$ 為更佳。

【0043】**<聚烯烴樹脂基材>**

聚烯烴樹脂基材，可從以往公知的聚烯烴樹脂中適當選擇。雖然並無特別限定，例如可使用聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等。其中，以使用聚丙烯的無延伸薄膜(以下、亦稱為CPP。)為佳。該厚度並無特別限定，以 $20\sim 100\mu\text{m}$ 為佳，以 $25\sim 95\mu\text{m}$ 為較佳，以 $30\sim 90\mu\text{m}$ 為更佳。此外，可因應需求於聚烯烴樹脂基材中摻合顏料及各種的添加物，亦可施以表面處理。

【0044】**<金屬基材>**

金屬基材並無特別限定，例如可使用鋁、銅、鋼鐵、鉻、鋅、杜拉鋁(duralumin)、壓鑄金屬(die cast)等各種金屬及其合金。此外，就其形狀而言，可

取得金屬箔、壓延鋼板、平板、管材、罐、蓋等任意形狀。一般而言，從加工性等之觀點來看以鋁箔為佳。此外，雖然依使用目的而有所不同，但一般而言係使用0.01~10mm之厚度的片材，以0.02~5mm之厚度的片材之形式使用為佳。

此外，可於此等金屬基材的表面預先實施表面處理，亦可保持為未處理之狀態。無論何種情況皆可發揮同等效果。

[實施例]

【0045】

以下，列舉實施例來更詳細地說明本發明。但是，本發明並不限定於實施例。

【0046】

針對酸改性聚烯烴(A)及黏接劑組成物，係根據下述方法進行分析測定及評價。

<酸價的測定>

本發明中的酸價(mgKOH/g)，係將1g的酸改性聚烯烴(A)中和所需要的KOH量，根據JIS K0070(1992)的檢驗方法進行測定。具體來說，在溫度調整為100°C的二甲苯100g中，溶解酸改性聚烯烴1g後，在同溫度下，以酚酞作為指示劑，以0.1mol/L氫氧化鉀乙醇溶液[商品名「0.1mol/L乙醇性氫氧化鉀溶液」、富士軟片和光純藥(股)公司製]進行滴定。此時，將滴定需要的氫氧化鉀量換算成mg並計算出酸價(mgKOH/g)。

【0047】

<數目平均分子量(Mn)及重量平均分子量(Mw)的測定>

本發明中的數目平均分子量及重量平均分子量，係由日本Waters公司製凝膠滲透層析儀Alliance e2695(以下稱GPC，標準物質：聚苯乙烯樹脂、移動相：四氫呋喃、管柱：Shodex KF-806及KF-803、管柱溫度：40°C、流速：1.0ml/分、檢測器：光電二極體陣列檢測器(波長254nm=紫外線))測定而得的值。

【0048】

<熔點的測定>

本發明中的熔點係使用示差掃描熱量計(以下稱DSC，TA Instruments Japan公司製、Q-2000)，以10°C/分的速度升溫溶解，冷卻樹脂化後，再度升溫溶解時由溶解峰值的峰頂溫度所測得的值。

【0049】

<適用期特性的評價>

適用期特性係指，於酸改性聚烯烴中摻合硬化劑，在剛摻合後又或是摻合後經過一定時間後之該溶液的安定性。適用期特性良好時意指，溶液之黏度的上升少而可以長期保存，適用期特性不良時意指，溶液之黏度上升(增黏)，嚴重時會發生凝膠化的現象，對基材的塗佈變得困難，且無法長期保存。

將黏接劑組成物的適用期特性，在25°C環境大氣下，以攪拌狀態保存8小時後，使用B型黏度計測定25°C的溶液黏度並評價。B型黏度計係使用東洋產業公司製「TVB-10M」，以液溫25°C、轉速60rpm進行，黏接劑組成物的黏度為小於100mPa·s時使用SPINDLE No.M1作為轉子，100mPa·s以上時使用SPINDLE No.M2作為轉子。

(評價標準)

☆(實用上特別優秀)：小於30mPa·s

◎(實用上優秀)：30mPa·s以上小於50mPa·s

○(可實用)：50mPa·s以上小於100mPa·s

×(不可實用)：100mPa·s以上又或是因凝膠凝而無法測定黏度

【0050】

<與金屬基材及聚烯烴樹脂基材之疊層體的製作>

金屬基材係使用鋁箔(住輕鋁箔公司製、8079-0、厚度40 μ m)，聚烯烴樹脂基材係使用無延伸聚丙烯薄膜(東洋紡公司製PYLEN(註冊商標)薄膜CT、厚度80 μ m)(以下稱為CPP。)。

將得到的黏接劑組成物，使用棒塗佈機以乾燥後黏接劑層的膜厚度成為3 μ m之方式來調整並塗佈在金屬基材。使用暖風乾燥機以100°C環境1分鐘使塗佈面乾燥，得到疊層了膜厚度3 μ m的黏接劑層之金屬基材。在上述黏接劑層表面疊合聚烯烴樹脂基材，使用TESTER產業公司製的小型桌上測試層合機(SA-1010-S)以層合溫度80°C、輥負荷0.3MPa、被壓接物速度1m/分進行貼合，在40°C、50%RH養護5天得到疊層體。

【0051】

針對如上述得到的疊層體，以下述方法進行評價。

<初始黏接性的評價>

將疊層體切割成尺寸100mm×15mm，藉由T型剝離檢驗，根據以下的標準評價黏接性。

T型剝離檢驗係根據ASTM-D1876-61的檢驗法，使用ORIENTEC CORPORATION公司製的TENSILON RTM-100，在25°C環境下，以拉伸速度

50mm/分測定剝離強度。金屬基材/聚烯烴樹脂基材間的剝離強度(N/cm)，係取5次檢驗值的平均值。

(評價標準)

☆(實用上特別優秀)：12.0N/cm以上

◎(實用上優秀)：10.0N/cm以上小於12.0N/cm

○(可實用)：7.0N/cm以上小於10.0N/cm

×(不可實用)：小於7.0N/cm

【0052】

<85°C耐電解液性的評價>

為了研討作為鋰離子電池的包裝材料之利用性，進行了耐電解液性的評價。將疊層體切割成尺寸100mm×15mm，在電解液[在碳酸伸乙酯/碳酸二乙酯=1/1(容積比)100g中添加6氟化磷酸鋰13.6g]中於85°C浸泡7天。之後，取出疊層體以離子交換水洗淨，以擦拭紙擦拭去除水分，並充分乾燥，經由T型剝離檢驗，按以下的標準評價耐電解液性。

☆(實用上特別優秀)：8.0N/cm以上

◎(實用上優秀)：6.5N/cm以上小於8.0N/cm

○(可實用)：5.0N/cm以上小於6.5N/cm

×(不可實用)：小於5.0N/cm

【0053】

<80°C耐熱性的評價>

將疊層體切割成尺寸100mm×15mm，藉由在80°C下於恆溫槽內的T型剝離檢驗，根據以下的標準評價耐熱性。

使用設置在恆溫槽的島津製作所公司製AG-IS，在加熱至80°C的恆溫槽內設置上述經切割的疊層體，施加餘熱1分鐘後，在80°C環境下以拉伸速度50mm/分測定剝離強度。金屬基材/聚烯烴樹脂基材間的剝離強度(N/cm)係為5次檢驗值的平均值。

(評價標準)

☆(實用上特別優秀)：6.0N/cm以上

◎(實用上優秀)：4.5N/cm以上小於6.0N/cm

○(可實用)：3.0N/cm以上小於4.5N/cm

×(不可實用)：小於3.0N/cm

【0054】

<酸改性聚烯烴(A)的製造例>

(製造例1)

在1L高壓釜中加入丙烯-丁烯共聚物(Tm：80°C、丙烯/丁烯=80/20莫耳比)100質量份、甲苯233質量份及馬來酸酐10質量份、二-第三丁基過氧化物5質量份，升溫至140°C後，攪拌1小時(此處稱為「反應」1小時)。反應結束後，將反應液加入至大量的甲乙酮中，使樹脂析出。該樹脂更以甲乙酮清洗數次，將經接枝聚合馬來酸酐而得之酸改性丙烯-丁烯共聚物與(聚)馬來酸酐及低分子量物質分離。

精製後，藉由將得到的樹脂在減壓下以70°C乾燥5小時，得到為酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯-丁烯共聚物(A-1、酸價15mgKOH/g、重量平均分子量80,000、Tm80°C)。

【0055】

(製造例2)

將馬來酸酐的添加量變更為3質量份、二-第三丁基過氧化物的添加量變更為1質量份，除此以外，係與製造例1相同，由此得到作為改性聚烯烴之馬來酸酐改性丙烯-丁烯共聚物(A-2、酸價5mgKOH/g、重均分子量90,000、Tm80°C)。

【0056】

(製造例3)

將製造例1使用的丙烯-丁烯共聚物(Tm：80°C)變更為丙烯-丁烯共聚物(Tm：90°C、丙烯/丁烯=85/15莫耳比)、馬來酸酐的添加量變更為3質量份、二-第三丁基過氧化物的添加量變更為1質量份，除此以外，係與製造例1相同，由此得到為酸改性聚烯烴之馬來酸酐改性丙烯-丁烯共聚物(A-3、酸價5mgKOH/g、重量平均分子量90,000、Tm90°C)。

【0057】

(製造例4)

將製造例1中使用的丙烯-丁烯共聚物(Tm：80°C)變更為丙烯-丁烯共聚物(Tm：70°C、丙烯/丁烯=75/25莫耳比)、馬來酸酐的添加量變更為3質量份、二-第三丁基過氧化物的添加量變更為1質量份，除此以外，係與製造例1相同，由此得到為酸改性聚烯烴之馬來酸酐改性丙烯-丁烯共聚物(A-4、酸價5mgKOH/g、重量平均分子量90,000、Tm70°C)。

【0058】

<主劑的製作>

(主劑1的製作)

在具備有水冷回流冷凝器及攪拌機之500ml四口燒瓶中，加入製造例1得到的馬來酸酐改性丙烯-丁烯共聚物(A-1)100質量份，甲基環己烷320質量份及甲乙酮80質量份，一邊攪拌一邊升溫至80°C，持續攪拌1小時，冷卻至40°C以下後，添加含酸酐基化合物(C-1)3質量份，繼續攪拌10分鐘得到主劑1。

【0059】

(主劑2~14的製作)

如表1所示變更酸改性聚烯烴、含酸酐基化合物、有機溶劑，以與主劑1相同的方法製作主劑2~14。摻合量表示於表1。

【0060】

[表1]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
主劑	酸性丙烯酸酯(A)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
		100	100	100	100	100	100					100	100	100	100
								100	100						
	含酸酐化合物(C)	3				5	10	3	5	7		30		5	0
			8	0.25									8		0
											9				0
	溶劑(D)	320		340	280	340	320	320				360		360	
			280						310	340	360		320		320
		80	120	60		60	80	80	90				80	40	80
硬化劑(質量份)	(B-1)				20					60	40	40			
		20		15	20	15	20			15		20			25
			40					65	90						
	(B-2)														
適用期	25°C溶液粘度	34	22	41	59	25	31	19	15	37	86	21	24	22	48
		◎	☆	◎	○	☆	◎	☆	☆	◎	○	☆	☆	☆	◎
		13.4	14.0	12.2	11.6	11.1	12.5	13.0	11.3	11.9	12.3	11.9	7.8	7.3	13.5
初始粘接性	粘接強度[N·cm]	☆	☆	☆	◎	◎	☆	☆	◎	◎	☆	◎	○	○	☆
		6.4	6.9	5.8	6.1	5.5	6.4	6.2	5.3	4.4	4.9	51	0.9	0.8	6.6
80°C耐熱性	粘接強度[N·cm]	☆	☆	◎	☆	◎	☆	☆	◎	○	◎	◎	×	×	☆
		8.6	6.6	5.4	7.3	6.3	8.8	6.6	5.5	6.9	6.5	2.2	7	4.5	3.9
85°C耐電解液性	粘接強度[N·cm]	☆	◎	○	◎	○	☆	◎	○	◎	◎	×	◎	×	×

【0061】

實施例1

摻合503質量份之主劑1、20.0質量份之硬化劑(B-1)，得到黏接劑組成物。使用該黏接劑組成物，以上述的方法製作金屬基材與聚烯烴樹脂基材之疊層體，進行各評價。

【0062】

實施例2~10及比較例1~4

如表1所表示變更主劑及硬化劑來製作黏接劑組成物，除此之外，係以與實施例1相同方法製作疊層體，並實施各評價。

【0063】

表1使用的硬化劑(B)如下述。

B-1：Sumidur(註冊商標)N3300(Covestro公司製)(HDI型異氰尿酸酯)

B-2：Duranate24A-100(旭化成公司製)(HDI型雙脲)

B-3：EPICLON(註冊商標)HP-7200(DIC公司製)(含二環戊二烯骨架之環氧樹脂)

【0064】

表1使用的含酸酐基化合物(C)如下述。

C-1：RIKACID DDSA(新日本理化股份有限公司製)(酸價394-432mgKOH/g-resin、分子量266、烴基C12)

C-2：PDSA-DA(三洋化成公司製)(酸價350mgKOH/g-resin、分子量320、烴基C15)

C-3：二苯甲酮四羧酸二酐(Daicel公司製)(酸價620-680mgKOH/g-resin、分子量322、無烴基)

[產業上利用性]

【0065】

本發明之黏接劑組成物，由於含有酸改性聚烯烴、異氰酸酯硬化劑及含酸酐基化合物，可表現與聚烯烴樹脂基材及金屬基材之黏接性良好及長期的耐電解液性，且硬化後表示出耐熱性優秀。因此，由本發明的黏接劑組成物所形成的聚烯烴樹脂基材與金屬基材之疊層體，不僅是家電外板、家具用材料、建築內裝用構件及電腦、手機、攝影機、車載用途等，還可廣泛利用於需要更高耐熱性的鋰離子電池之包裝材料(軟包(punch)形態)。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種黏接劑組成物，含有酸改性聚烯烴(A)、異氰酸酯硬化劑(B)，及含酸酐基化合物(C)；相對於該酸改性聚烯烴(A)100質量份，該含酸酐基化合物(C)為0.1質量份以上20質量份以下；該含酸酐基化合物(C)含有碳數11以上20以下之烴基。

【請求項2】

如請求項1之黏接劑組成物，其中，該酸改性聚烯烴(A)的酸價為2~50mgKOH/g。

【請求項3】

如請求項1或2中任一項之黏接劑組成物，其中，相對於該酸改性聚烯烴(A)100質量份，含有異氰酸酯硬化劑(B)0.5~70質量份。

【請求項4】

如請求項1或2中任一項之黏接劑組成物，其中，相對於該酸改性聚烯烴(A)100質量份，含有有機溶劑(D)80~2000質量份。

【請求項5】

如請求項4之黏接劑組成物，其中，有機溶劑(D)為溶劑(D1)與溶劑(D2)之混合液，溶劑(D1)係選自於由芳香族烴、脂肪族烴、脂環族烴及鹵化烴構成之群組中之1種以上之溶劑，溶劑(D2)係選自於含氧有機溶劑中之1種以上之溶劑，溶劑(D1)/溶劑(D2)=50~97/50~3(質量比)。

【請求項6】

如請求項1或2中任一項之黏接劑組成物，含酸酐基化合物(C)之分子量為100g/mol以上，500g/mol以下。

【請求項7】

如請求項1或2中任一項之黏接劑組成物，含酸酐基化合物(C)的酸價為150mgKOH/g以上，800mgKOH/g以下。

【請求項8】

如請求項1或2中任一項之黏接劑組成物，係用於黏接聚烯烴樹脂基材與金屬基材。

【請求項9】

一種疊層體，係經由請求項1至8中任一項之黏接劑組成物所黏接之聚烯烴樹脂基材與金屬基材的疊層體。

【請求項10】

一種電池用包裝材料，係以請求項9之疊層體為構成構件。

【請求項11】

一種鋰離子電池用包裝材料，係以請求項9之疊層體為構成構件。

【請求項12】

一種鋰離子電池包裝材用黏接劑組成物，含有酸改性聚烯烴(A)、異氰酸酯硬化劑(B)，及含酸酐基化合物(C)；相對於該酸改性聚烯烴(A)100質量份，該含酸酐基化合物(C)為0.1質量份以上20質量份以下；該含酸酐基化合物(C)含有碳數11以上20以下之烴基。