

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-183223

(P2016-183223A)

(43) 公開日 平成28年10月20日(2016.10.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 123/26 (2006.01)	C09J 123/26	3E086
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02 Z	4F100
C09J 11/08 (2006.01)	C09J 11/08	4J004
H01M 2/02 (2006.01)	H01M 2/02 K	4J040
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00 D	5H011
審査請求 有 請求項の数 13 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-63150 (P2015-63150)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	平成27年3月25日 (2015.3.25)		東洋インキSCホールディングス株式会社
(11) 特許番号	特許第5900680号 (P5900680)		東京都中央区京橋三丁目7番1号
(45) 特許公報発行日	平成28年4月6日 (2016.4.6)	(72) 発明者	中里 睦
			東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内
		Fターム(参考)	3E086 AD05 BA13 BA15 BB51 BB52 BB74 BB85 CA31 CA40 4F100 AB01A AB10 AB33 AB33A AK01D AK07 AK53 AK53B AR00C BA03 BA04 BA07 BA10D CB00B GB15 GB41 JA04 JA07B JK06 JL00 JL12B YY00B 4J004 AA07 AB05 CA08 CB03 CC02 FA05
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物、積層体、蓄電デバイス用包装材、蓄電デバイス用容器および蓄電デバイス

(57) 【要約】

【課題】 40℃、3日間程度のエージングの場合に、85℃の電解質溶液に2週間以上浸漬されても接着強度を高レベルで維持できる積層体を形成できる接着剤組成物の提供。従来よりも電解質耐性に優れる蓄電デバイス用包装材、蓄電デバイス用容器および蓄電デバイスの提供。

【解決手段】 本発明は、カルボキシル基もしくは酸無水物基を有するポリオレフィン樹脂(A)と、不飽和脂肪酸の重合体(B1)と2つ以上のエポキシ基を有する化合物(B2)との反応により得られるエポキシ化合物(B)とを含有することを特徴とする接着剤組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボキシル基もしくは酸無水物基を有するポリオレフィン樹脂（A）と、不飽和脂肪酸の重合体（B 1）と 2 つ以上のエポキシ基を有する化合物（B 2）との反応により得られるエポキシ化合物（B）とを含有することを特徴とする接着剤組成物。

【請求項 2】

前記エポキシ化合物（B）が、不飽和脂肪酸の重合体（B 1）と 2 つ以上のエポキシ基を有する化合物（B 2）との反応生成物を、さらに水添することにより得られるエポキシ化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の接着剤組成物。

【請求項 3】

不飽和脂肪酸の重合体（B 1）が、炭素数が 12 ～ 24 個の不飽和脂肪酸を 2 量化させた化合物（ダイマー酸）ないし 3 量化させた化合物（トリマー酸）であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

2 つ以上のエポキシ基を有する化合物（B 2）が、ビスフェノール A 型エポキシ化合物またはビスフェノール F 型エポキシ化合物から選ばれることを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

前記エポキシ化合物（B）のエポキシ当量が 200 ～ 7000 であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 いずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

前記ポリオレフィン樹脂（A）の質量平均分子量が 5 万 ～ 50 万であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 いずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

前記ポリオレフィン樹脂（A）が、1-ブテンと他のオレフィンとから得られる共重合体を、さらに酸変性することにより得られることを特徴とする請求項 1 ～ 6 いずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

前記ポリオレフィン樹脂（A）1（g）当たりのカルボキシル基の含有量を X（mmol）、酸無水物基の含有量を Y（mmol）とした場合に、 $X + 2Y$ が 0.05 ～ 0.6 であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 いずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

前記ポリオレフィン樹脂（A）の含有量を P（g）、前記エポキシ樹脂（B）中のエポキシ基を Z（mmol）とした場合に、 $Z / [(X + 2Y) P]$ が 0.3 ～ 1.0 であることを特徴とする請求項 8 記載の接着剤組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 いずれか 1 項に記載の接着剤組成物から形成される接着剤層を介して、金属箔層とヒートシール層とが積層されてなる積層体。

【請求項 11】

外層から順に、樹脂フィルム層、金属箔層、接着剤層、ヒートシール層を必須とする蓄電デバイス用包装材料において、

前記接着剤層が請求項 1 ～ 9 いずれか 1 項に記載の接着剤組成物から形成されることを特徴とする蓄電デバイス用包装材料。

【請求項 12】

請求項 11 記載の蓄電デバイス用包装材料から形成されてなる蓄電デバイス用容器であって、ヒートシール層が内面を構成している、蓄電デバイス用容器。

【請求項 13】

請求項 12 記載の蓄電デバイス用容器を使用してなる蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は接着剤組成物に関する。また、本発明は金属箔層とヒートシール層とを前記接着剤組成物を用いて積層した積層体および蓄電デバイス用包装材に関する。さらに本発明は、前記ヒートシール層が内面となるように前記蓄電デバイス用包装材を加工してなる蓄電デバイス用容器、および前記蓄電デバイス用容器を用いてなる蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池は代表的な蓄電デバイスである。携帯電話、携帯型パソコン等の電子機器の急速な成長により、軽量かつ小型のリチウムイオン電池などの二次電池の需要が増大してきた。二次電池の外装体としては、従来、金属製缶が用いられてきたが、軽量化や生産性の観点よりプラスチックフィルムや金属箔などを積層した包装材が主流となりつつある。

最もシンプルな包装材としては、図1のような外層側から順に樹脂フィルム層(11)、金属箔層(12)、接着剤層(13)およびヒートシール層(14)からなる積層体が挙げられる。蓄電デバイス用容器は、図2に示すように、樹脂フィルム層(11)が凸面を構成し、ヒートシール層(14)が凹面を構成するように前記包装材を成型(深絞り成型加工、張出し成型加工等)したものである。そして、蓄電デバイス用容器の凹面側に、電極や電解液等を封入してシールすることにより電池を製造している。

また、キャパシタも逐電デバイスの1つであり、中でもリチウムイオンキャパシタは今後市場の成長が見込まれる分野である。

【0003】

特許文献1(特許3184725号)には、(A)酸無水物基、カルボキシル基およびカルボン酸金属塩からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するポリオレフィン系樹脂および(B)エポキシ基を2個以上有し、かつ分子量が3000以下であるエポキシ化植物油を、特定割合で含有する接着性樹脂組成物が開示されている。

【0004】

特許文献2(特開2012-216364号公報)には、プロピレン成分を70質量%以上含有すると共に酸成分を0.1~10質量%含有する酸変性ポリプロピレン樹脂と、オキサゾリン化合物及びエポキシ化合物の少なくとも一方を含む架橋剤とを特定の割合で含有する接着層を有する電池用外装体が開示されている。

【0005】

特許文献3(特開2013-91702号公報)には、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)と、エポキシ基を1分子中に2つ以上有し、且つ、水酸基を1分子中に10以上有するエポキシ樹脂系化合物(B)とを含有する接着性樹脂組成物が開示されている。

【0006】

特許文献4(WO2014/050686)には、水酸基及び／又は酸基を有するポリオレフィン樹脂(A)、リン酸変性化合物(B)、およびエポキシ当量が160~1000であるエポキシ樹脂(C)を含有するラミネート用接着剤組成物が開示されている(請求項4)。そして、二次電池用の積層体への適用が開示されている(請求項9)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許3184725号

【特許文献2】特開2012-216364号公報

【特許文献3】特開2013-91702号公報

【特許文献4】WO2014/050686のパンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

蓄電デバイス用包装材のうち、金属箔層とヒートシール層とを貼り合わせるための接着剤層には、主に以下の性能が要求される。

10

20

30

40

50

(1) 金属箔層とヒートシール層との接着強度が大きいこと。

(2) 上記の接着剤層が電解質耐性を有していること。即ち、電解質を電池容器内に密封しても、金属箔とヒートシール層との接着強度が維持できること。

例えば、リチウム電池の電解質溶液は、六フッ化リン酸リチウムのようなリチウム塩（電解質）と、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の溶剤とを含む。

蓄電デバイス用容器に電解質溶液を入れると、電解質溶液がヒートシール層を通り抜け、接着剤層に達し、ヒートシール層と金属箔との接着強度低下を引き起こす。また、電池容器外部から電解質溶液に水分が浸入すると、六フッ化リン酸リチウムのようなリチウム塩と水とが反応し、フッ酸が発生する。発生したフッ酸はヒートシール層及び接着剤層を通り抜け、金属箔にまで到達し、金属箔を腐食させ、この腐食がヒートシール層と金属箔との接着強度を著しく低下させる。

そこで、ヒートシール層と金属箔層とを貼りあわせる接着剤層には、電解質そのものに対する耐性の他、蓄電デバイス外部からの進入物が電解質に作用し生じる物質に対する耐性も求められる。

ところで、近年、車載や家庭蓄電など用途が拡大するに伴い、蓄電デバイスには大容量化、長期の耐久性が求められるようになった。そのため特に車載用途においてはより優れた電解質耐性が求められる。

【0009】

特許文献1は、接着性樹脂組成物をポリエステルフィルム上もしくはポリアミドフィルム上に溶解押し出し、各フィルムと前記接着性樹脂組成物層との間の接着強度が、温度60℃、相対湿度90%の恒温槽に48時間放置後も、ある程度維持できる旨、記載する。しかし、特許文献1は電池用包装材を開示しないし、示唆もしない。上記のような接着強度の耐湿性と電解質耐性とは全く異なる。

特許文献2は、前述の通り電池外装材を開示する。しかし、その電解質耐性は、85℃または100℃で24時間程度のレベルに過ぎない。

特許文献3は電池用包装材を開示しないし、示唆もしない。そして、初期の接着強度は記載されているが、接着強度の耐久性への言及は一切ない。当然、電解質耐性は一言も示唆されていない。

特許文献4は、前述の通り二次電池用の積層体への適用を開示し、「耐電解質性」に言及する。しかし、その「耐電解質性」は、リチウム塩のような電解質を含まない単なる溶剤（エチレンカーボネート、プロピルカーボネート）に40℃で30日間浸漬するレベルに過ぎない。すなわち、引用文献4における「耐電解質性」は単なる耐溶剤性である。電解質を含む電解質溶液に対する耐性と、単なる耐溶剤性とは全く異なる。

【0010】

本発明は、上記背景を鑑みてなされたものであり、より短いエージング時間の場合により高温の電解質溶液に長期間浸漬されても接着強度を高レベルで維持できる積層体を形成できる接着剤組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、従来よりも電解質耐性に優れる蓄電デバイス用包装材、蓄電デバイス用容器および蓄電デバイスを提供することを課題とする。

具体的には40℃、3日間程度のエージングでも85℃、2週間以上の電解質耐性の確保を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、不飽和脂肪酸の重合体（B1）と2つ以上のエポキシ基を有する化合物（B2）との反応により得られるエポキシ化合物（B）が、ポリオレフィンとの相溶性に優れ、硬化反応を早くすることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、カルボキシル基もしくは酸無水物基を有するポリオレフィン樹脂（A）と、不飽和脂肪酸の重合体（B1）と2つ以上のエポキシ基を有する化合物（B2）との反応により得られるエポキシ化合物（B）とを含有することを特徴とする接着剤組成物

10

20

30

40

50

に関する。

【0012】

前記エポキシ化合物（B）は、不飽和脂肪酸の重合体（B1）と2つ以上のエポキシ基を有する化合物（B2）との反応生成物を、さらに水添することにより得られるエポキシ化合物であることが好ましい。

前記不飽和脂肪酸の重合体（B1）は、炭素数が12～24個の不飽和脂肪酸を2量化させた化合物（ダイマー酸）ないし3量化させた化合物（トリマー酸）であることが好ましい。

2つ以上のエポキシ基を有する前記の化合物（B2）は、ビスフェノールA型エポキシ化合物またはビスフェノールF型エポキシ化合物から選ばれることが好ましい。

前記エポキシ化合物（B）のエポキシ当量は、200～7000であることが好ましい。

【0013】

前記ポリオレフィン樹脂（A）の質量平均分子量は5万～50万であることが好ましい。

前記ポリオレフィン樹脂（A）は、1-ブテンと他のオレフィンとから得られる共重合体を、さらに酸変性することにより得たものであることが好ましい。

【0014】

本発明の接着剤組成物は、前記ポリオレフィン樹脂（A）1（g）当たりのカルボキシル基の含有量をX（mmol）、酸無水物基の含有量をY（mmol）とした場合に、 $X + 2Y$ が0.05～0.6であることが好ましい。

本発明の接着剤組成物は、前記ポリオレフィン樹脂（A）の含有量をP（g）、前記エポキシ樹脂（B）中のエポキシ基をZ（mmol）とした場合に、 $Z / [(X + 2Y)P]$ が0.3～1.0であることが好ましい。

【0015】

また、本発明は、前記の接着剤組成物から形成される接着剤層を介して、金属箔層とヒートシール層とが積層されてなる積層体に関する。

【0016】

さらに、本発明は、外層から順に、樹脂フィルム層、金属箔層、接着剤層、ヒートシール層を必須とする蓄電デバイス用包装材において、前記接着剤層が前記の接着剤組成物から形成されることを特徴とする蓄電デバイス用包装材に関する。

【0017】

また、本発明は、前記の蓄電デバイス用包装材から形成されてなる蓄電デバイス用容器であって、ヒートシール層が内面を構成している、蓄電デバイス用容器に関する。

さらに、本発明は、前記の蓄電デバイス用容器を使用してなる蓄電デバイスに関する。

【発明の効果】

【0018】

本発明の接着剤組成物により、40℃、3日間程度のエージングの場合に、85℃の電解質溶液に2週間以上浸漬されても接着強度を高レベルで維持できる積層体を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の蓄電デバイス用包装材の一態様の模式的断面図である。

【図2】本発明の蓄電デバイス用容器の一態様（トレイ状）の模式的斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態を、詳細に説明する。なお、本明細書において「任意の数A～任意の数B」なる記載は、数Aおよび数Aより大きい範囲であって、数Bおよび数Bより小さい範囲を意味する。

本発明の蓄電デバイス用包装材は、図1に示すように、樹脂フィルム層（11）、金属

10

20

30

40

50

箔層（１２）、接着剤層（１３）およびヒートシール層（１４）が順次積層されてなるものである。接着剤層（１３）は、金属箔層（１２）とヒートシール層（１４）とを積層（貼りあわせ）する役割を担う。

【００２１】

本発明の蓄電デバイス用容器は、本発明の蓄電デバイス用包装材を用いて形成されたものであり、その形態は特に制限されない。好適な例として、図２に示すようなトレイ状のものが挙げられる。この例において、トレイの内部、即ち、電極や電解質等を収容するための空間を形成する凹面側にヒートシール層（１４）が配置され、トレイの外側、即ち、凸面側に外層側樹脂フィルム層（１１）が配置される。トレイ状の他、筒状（円筒、四角筒、楕円筒等）のものが例示できる。これらの蓄電デバイス用容器は、通常、平たい状態の蓄電デバイス用包装材を成型加工して得られる。蓄電デバイス用容器の内側、即ち電解液等と接する面は、ヒートシール層（１４）である。フランジ部のヒートシール層（１４）と、別の蓄電デバイス用包装材を構成するヒートシール層（１４）や別の蓄電デバイス用容器のフランジ部のヒートシール層（１４）とを対向・接触させ、加熱することにより、ヒートシール層（１４）同士を融着させ、電解液や電極等の蓄電デバイス部材を封入する。

本発明の蓄電デバイス用の容器には、トレイ状の他、袋状用の容器（パウチタイプ）もある。

【００２２】

本発明の接着剤組成物は、接着剤層（１３）の形成に好適に用いられる。

本発明の接着剤組成物は、カルボキシル基もしくは酸無水物基を有するポリオレフィン樹脂（Ａ）と、不飽和脂肪酸の重合体により変性されたエポキシ化合物（Ｂ）とを含有する。カルボキシル基もしくは酸無水物基を有するポリオレフィン樹脂（Ａ）を単にポリオレフィン樹脂（Ａ）と略し、不飽和脂肪酸の重合体（Ｂ１）と２つ以上のエポキシ基を有する化合物（Ｂ２）との反応により得られるエポキシ化合物（Ｂ）を単にエポキシ化合物（Ｂ）と略すこともある。

本発明の接着剤組成物を、金属箔層（１２）とヒートシール層（１４）との間に挟んだ状態で、ポリオレフィン樹脂（Ａ）中のカルボキシル基もしくは酸無水物基と、エポキシ化合物（Ｂ）中のエポキシ基とを反応させることにより、強固な架橋構造を形成し、十分な接着強度を発現でき、より高温の電解質溶液に長期間浸漬されてもその接着強度を高レベルで維持できる。

【００２３】

<カルボキシル基もしくは酸無水物基を有するポリオレフィン樹脂（Ａ）>

ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、接着剤組成物に使用する溶剤への溶解性や、その溶解した溶液が沈殿せず安定に保管できる（保存安定性を有する）ために、非結晶性を有することが好ましい。一方、積層体における接着剤層としての電解質耐性を向上するためには、結晶性部位も有することが好ましく、そのバランスが重要となる。本発明で使用する前記ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、質量平均分子量が５万～５０万、融点が６０～１１０℃であり、融解エネルギー（ ΔE ）が１５～５０（ mJ/mg ）であることが好ましい。

【００２４】

ポリオレフィン樹脂（Ａ）は、質量平均分子量（ M_w ）が５万～５０万であることによって、接着剤組成物を構成するポリオレフィン樹脂（Ａ）の溶液としての保存安定性と、蓄電デバイス用包装材としての電解質耐性、ヒートシール性、塗工性を両立しやすくなる。より好ましくは、ポリオレフィン樹脂（Ａ）の M_w は１０万～４０万である。

言い換えると、ポリオレフィン樹脂（Ａ）の M_w が５万未満であると、ポリオレフィン樹脂（Ａ）のポリマー鎖の絡み合いが不足するため接着剤層の膜強度が低くなり電解質耐性が不足する恐れがある。また、 M_w が５０万より大きいとポリオレフィン樹脂（Ａ）溶液としての２５℃での保存安定性が低下したり、接着剤溶液の粘度が高すぎて塗工性が悪化したりする恐れがある。

【0025】

ポリオレフィン樹脂（A）は、融点が60～110℃、融解エネルギー（ ΔE ）が15～50（mJ/mg）であることによって、蓄電デバイス用包装材としての接着強度（初期、電解液浸漬後）やヒートシール性をバランスよく満足することができる。

言い換えると、ポリオレフィン樹脂（A）の融点が60℃未満であると、電解液浸漬後の接着強度やヒートシール性が低下する恐れがある。融点が110℃より大きくなると接着強度（初期、電解液浸漬後）が低下する恐れがある。より好ましくはポリオレフィン樹脂（A）の融点は60～90℃である。

また、ポリオレフィン樹脂（A）の融解エネルギー（ ΔE ）が15（mJ/mg）未満であると電解液浸漬後の接着強度やヒートシール性が低下し、50（mJ/mg）より大きくなると結晶性が高く、ポリオレフィン樹脂（A）溶液としての保存安定性が低下する場合がある。より好ましくは、ポリオレフィン樹脂（A）の融解エネルギー（ ΔE ）は、20～50（mJ/mg）であり、さらに好ましくは20～40（mJ/mg）である。

【0026】

ここで、ヒートシール性について説明する。

蓄電デバイス用包装材には、[解決しようとする課題]の項の冒頭で述べた2つの性能（接着強度が大きいこと、電解質耐性に優れること）の他に、さらにヒートシール性に優れることも求められる。

蓄電デバイス用包装材を構成するヒートシール層（14）は、前述の通り、熱により、ヒートシール層（14）同士を融着させ、蓄電デバイス用容器内に電解液や電極等の蓄電デバイス部材を封入する機能を担う。大きなヒートシール強度（ヒートシール層（14）同士の剥離強度）を確保するという観点からは、高温・高圧でのヒートシールが好ましいと考えられる。

しかし、ヒートシール時の熱と圧力により、ヒートシール層（14）と金属箔層（12）とを貼り合わせていた接着剤層（13）が溶融したり変形したりすると、電極端子と金属箔層（12）とが導通してしまうおそれがある。導通してしまうと、蓄電デバイスとして機能しない。そこで、電極端子と金属箔層（13）との絶縁性がヒートシールによって損なわれないよう、ヒートシール時の熱と圧力により、接着剤層（13）が溶融したり変形したりしないことが求められる。

融点や融解エネルギー（ ΔE ）を上記範囲内のポリオレフィン樹脂（A）のものをを用いることにより、ヒートシール時の接着剤層（13）の溶融や変形を効果的に抑制・防止できる。

【0027】

なお、本発明において「保存安定性がある」とは、トルエン：90gに樹脂：10gを加え、樹脂を加熱溶解し、透明な溶液を得た後、25℃に冷却し、同温で一週間静置して沈殿を生じないものを言う。

【0028】

本発明におけるポリオレフィン樹脂（A）は、カルボキシル基または酸無水物基を有していればよく、例えば、カルボキシル基または酸無水物基を有していないポリオレフィン樹脂（A1）にエチレン性不飽和カルボキシル基またはその酸無水物をグラフト重合させた変性ポリオレフィン樹脂や、オレフィンモノマーとエチレン性不飽和カルボン酸またはその酸無水物との共重合体等が挙げられる。また、酸無水物基を有するポリオレフィンの酸無水物基と、水やアルコールと反応させることによりカルボキシル基を有するポリオレフィンを得ることもできる。カルボキシル基または酸無水物基を有していないポリオレフィン（A1）にエチレン性不飽和カルボキシル基またはその酸無水物をグラフト重合させた変性ポリオレフィン樹脂が好ましい。ポリオレフィン樹脂（A）は単独で使用しても良いし、2種以上を任意に組み合わせて使用しても良い。

ポリオレフィン樹脂（A）中のカルボキシル基または酸無水物基の量については、後述する。

【0029】

ポリオレフィンのグラフト重合方法は、特に限定されないが、例えば特開平11-293216に開示されている方法を用いることができる。

前記ポリオレフィン樹脂（A1）としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、ブタジエン、イソブレン、1-ヘキセン、1-オクテン等のオレフィンモノマーの単独重合体、オレフィンモノマー同士の共重合体、もしくはその他のモノマーとの共重合体、および得られた重合体の水素化物やハロゲン化物など、炭化水素骨格を主体とする重合体を指す。オレフィンモノマー同士の共重合体が好ましい。

10

【0030】

オレフィンモノマー同士の共重合体としては、1-ブテンと他のオレフィンモノマーとの共重合体が好ましい。他のオレフィンとしては、エチレン、プロピレンが好ましく、1-ブテンと他のオレフィンモノマーとの共重合体としては、エチレンと1-ブテンとの二元共重合体、プロピレンと1-ブテンとの二元共重合体、エチレンとプロピレンと1-ブテンとの三元共重合体が挙げられ、プロピレンと1-ブテンとの二元共重合体がより好ましい。共重合比は、プロピレン：1-ブテン＝10：90～80：20（モル比）であることが好ましく、40：60～80：20（モル比）であることがより好ましい。プロピレンと1-ブテンの共重合体において、プロピレンが10モル%未満の場合は融点が60℃より低い場合があり、80モル%より多い場合は融点が110℃より高くなる場合がある。

20

【0031】

オレフィンモノマーに共重合してもよいその他のモノマーとしては、特に限定されず、例えば、

スチレン、 α -メチルスチレン、インデン等の芳香族ビニル化合物；

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート化合物；

30

シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の脂環構造を有する（メタ）アクリレート化合物；

ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香環を有する（メタ）アクリレート化合物；

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレート化合物；

ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、 γ -ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基を有する（メタ）アクリレート化合物；

（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、イソプロピル（メタ）アクリルアミド、ジエチル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等のアクリルアミド類；

40

（メタ）アクリロニトリル、アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

グラフト重合性の点およびポリオレフィンとの相溶性の点から、スチレン、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレートが好ましい。

前記エチレン性不飽和カルボン酸としては、特に限定されるものではないが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等が挙げられる。これらエチレン性不飽和カルボン酸またはその酸無水物は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0032】

50

オレフィンモノマーの重合方法は、特に限定されないが、例えば、特公平07-080948号に開示されている方法などチーグラ・ナッタ触媒やメタロセン触媒などの金属触媒や、必要に応じて（メチル）アルミノキサン等の助触媒を添加して、重合することができる。

【0033】

なお、ポリオレフィン樹脂（A）のMwは、以下のようにして求める。

T S K g e l s u p e r H Z M - N のカラムを2本接続した東ソー株式会社製H L C - 8 2 2 0 G P C システムにより、カラム温度40℃、溶離液にテトラヒドロフラン、流量毎分0.35mlの条件にて測定した。サンプルは、2mgのポリオレフィン樹脂（A）を、5mlのテトラヒドロフランに溶解して調整した。また、Mwは標準ポリスチレン換算で算出した。

ポリオレフィン樹脂（A）を2種以上併用した場合は、その混合物全体の質量平均分子量を意味する。

【0034】

また融点、融解エネルギー（ ΔE ）は、J I S K 7 1 2 1 に準じてD S C 測定により求めることができる。具体的には以下のようにして求める。

約10mgのポリオレフィン樹脂（A）の直径または各辺が0.5mm以下の場合はそのまま使用し、0.5mmを超えるものは0.5mm以下に切断して容器に入れる。

毎分10℃で融点より約30℃高い温度まで加熱し、その後毎分10℃でTgより約50℃低い温度まで冷却する。明確なTgが観測されない場合は、融点より約50℃低い温度まで冷却する。その後、毎分10℃で融点より約30℃高い温度まで加熱した際に表れる融解に対応するピークのピークトップより求めた。また、 ΔE は、融解に対応するピークが、ベースラインから離れてから再度ベースラインに戻るまでの部分の面積より求める。

ポリオレフィン樹脂（A）を2種以上併用する場合は、融点は高温側のピークのピークトップより求め、 ΔE は融解により得られる全てのピーク面積の合計から算出する。

【0035】

ポリオレフィン樹脂（A）としては、市販品を用いることもでき、例えば、スミフィットC K 1 D（商品名、住友化学株式会社製）、ユニストールP-401、P-802、P-902（商品名）ユーメックス1001、1010、2000（商品名、三洋化成株式会社製）、アウローレン350S、351S、359S、S-5247S、S-5248S、S-5297S、S-5349S、S-5350Sなどが挙げられる。

【0036】

本発明では、発明の効果を損なわない範囲で、カルボキシル基または酸無水物基を有するポリオレフィン樹脂（A）の他に、カルボキシル基または酸無水物基を有さないポリオレフィン樹脂を併用しても良い。

【0037】

本発明で使用するカルボキシル基または酸無水物基を有さないポリオレフィン樹脂としては、例えば、住友化学株式会社製のタフセレンT3712、T3722、T3522（プロピレン系エラストマー）、住友ノーブレン（ポリプロピレン）、三井化学社製タフマーD F & A、タフマーH、タフマーX M、タフマーB L、タフマーM（ α -オレフィン共重合体）、株式会社クラレ製のクラブレンL I R - 3 0（イソブレン重合体）、L I R - 2 0 0（水素化イソブレン重合体）、L B R - 3 0 0（ブタジエン重合体）、株式会社クラレ製のセプトン2002、2004（以上、水素化スチレン-イソブレン-スチレン共重合体）、2104、4033、H G 2 5 2（以上、水素化スチレン-イソブレン/ブタジエン-スチレン共重合体）、旭化成ケミカルズ株式会社製のアサブレンT-432、T-437、クレイトンポリマー ジャパン株式会社製のクレイトンD1155（以上、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体）、旭化成ケミカルズ株式会社製のタフテックP1500、P2000、M P 1 0（部分水素化スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体

）、H1052、H1043（以上、水素化スチレンーブタジエーンスチレン共重合体）、日本製紙ケミカル株式会社製のスーパークロンC（プロピレン重合体の塩素化物）、日本ポリエチレン株式会社製のレクスパールEMA（エチレンーアクリル酸メチル共重合体）、レクスパールEEA（エチレンーアクリル酸エチル共重合体）、三井・デュポンポリケミカル株式会社製エバフレックス（エチレンー酢酸ビニル共重合体）、住友化学株式会社製ボンドファースト（エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体）等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種以上を任意に組み合わせて使用しても良い。

【0038】

次に本発明で使用される不飽和脂肪酸の重合体（B1）と2つ以上のエポキシ基を有する化合物（B2）との反応により得られるエポキシ化合物（B）について説明する。

10

前記エポキシ化合物（B）中のエポキシ基と、前記ポリオレフィン樹脂（A）中のカルボキシル基または酸無水物基とを反応させた強固な架橋構造により、十分な接着強度を発現でき、より高温の電解質溶液に長期間浸漬されてもその接着強度を高レベルで維持できる。

【0039】

本発明で使用される前記エポキシ化合物（B）としては、以下に限定されるものではないが、不飽和脂肪酸の重合体（B1）中のカルボキシル基と、2つ以上のエポキシ基を有する化合物（B2）中のエポキシ基とのエステル化反応により得られる樹脂またはその水添化合物が挙げられる。

不飽和脂肪酸の重合体（B1）で変性したエポキシ化合物（B）を用いることにより、前記ポリオレフィン樹脂（A）との相溶性を著しく改善し、ポリオレフィン樹脂（A）中のカルボキシル基または酸無水物基との反応が促進され、生産性を向上させることができる。

20

【0040】

前記不飽和脂肪酸の重合体（B1）としては、例えば、不飽和脂肪酸の2量体、3量体や4量体以上のオリゴマーが挙げられ、2量体（ダイマー酸）、3量体（トリマー酸）が好ましく、両者の混合物であってもよい。

不飽和脂肪酸としては、例えばオレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、リシノレン酸、ガドレイン酸、エイコセン酸、エルカ酸、ネルボン酸などの1つの不飽和基を有する脂肪酸；

30

リノール酸、イコサジエン酸、ドコサジエン酸などの2つの不飽和基を有する脂肪酸；

イコサトリエン酸、エロオステアリン酸、ジホモγーリノレン酸、ピノレン酸、ミード酸、リノレン酸などの3つの不飽和基を有する脂肪酸；

ステアリドン酸、アダキドン酸、エイコサテトラエン酸、アドレン酸などの4つの不飽和基を有する脂肪酸が挙げられる。

これら重合脂肪酸の市販品としては、例えば、クローダジャパン社製の「プリポール1004」、「プリポール1006」、「プリポール1009」、「プリポール1013」、「プリポール1015」、「プリポール1017」、「プリポール1022」、「プリポール1025」、「プリポール1040」や、BASFジャパン社製の「エンポール1008」、「エンポール1012」、「エンポール1016」、「エンポール1026」、「エンポール1028」、「エンポール1043」、「エンポール1061」、「エンポール1062」等が挙げられる。

40

中でも、前記ポリオレフィン樹脂（A）との相溶性がよく、工業的に得られやすい炭素数が12～24個の不飽和脂肪酸が好ましい。

【0041】

2つ以上のエポキシ基を有する化合物（B2）は、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物であればよく、例えば、市販品としては、例えば、三菱化学社製の商品名「エピコート828」、「エピコート834」、「エピコート1001」、「エピコート1004」、大日本インキ化学工業社製の商品名「エピクロン840」、「エピクロン850」、「エピクロン1050」、「エピクロン2055」、新日鉄住金化学社製の商品名

50

「エポトート１２８」等のビスフェノールＡ型エポキシ化合物；

大日本インキ化学工業社製の商品名「エピクロン８３０Ｓ」、三菱化学社製の商品名「エピコート８０７」、新日鉄住金化学社製の商品名エポトートＹＤＦ－１７０」、「エポトートＹＤＦ－１７５」、「エポトートＹＤＦ－２００４」等のビスフェノールＦ型エポキシ化合物；

日本化薬製の商品名「ＥＢＰＳ－２００」、旭電化工業社製の商品名「ＥＰＸ－３０」、大日本インキ化学工業社製の商品名「エピクロンＥＸＡ１５１４」等のビスフェノールＳ型エポキシ化合物；

大阪ガス社製の商品名「ＢＰＦＧ」等のビスフェノールフルオレン型エポキシ化合物、三菱化学社製の商品名「ＹＬ－６０５６」、「ＹＬ－６０２１」、「ＹＸ－４０００」、「ＹＸ－４０００Ｈ」等のビキシレノール型、或いはビフェニル型エポキシ化合物、又はそれらの混合物；

新日鉄住金化学社製の商品名「エポトートＳＴ－２００４」、「ＳＴ－２００７」、「ＳＴ－３０００」等の水添ビスフェノールＡ型エポキシ化合物；

三菱化学社製の商品名「エピコート１５２」、「エピコート１５４」、ダウケミカル社製の商品名「Ｄ．Ｅ．Ｎ．４３１」、「Ｄ．Ｅ．Ｎ．４３８」、大日本インキ化学工業社製の商品名「エピクロンＮ－６９０」、「エピクロンＮ－６９５」、「エピクロンＮ－７３０」、「エピクロンＮ－７７０」、「エピクロンＮ－８６５」、新日鉄住金化学社製の商品名「エポトートＹＤＣＮ－７０１」、「エポトートＹＤＣＮ－７０４」、日本化薬社製の商品名「ＥＰＰＮ－２０１」、「ＥＯＣＮ－１０２５」、「ＥＯＣＮ－１０２０」、「ＥＯＣＮ－１０４Ｓ」、「ＲＥ－３０６」等のノボラック型エポキシ化合物；

三菱化学社製の商品名「エピコートＹＬ－９０３」、大日本インキ化学工業社製の商品名「エピクロン１５２」、「エピクロン１６５」、新日鉄住金化学社製の商品名「エポトートＹＤＢ－４００」、「エポトートＹＤＢ－５００」等の臭素化ビスフェノールＡ型エポキシ化合物；

新日鉄化学社製の商品名「ＥＳＮ－１９０」、「ＥＳＮ－３６０」、大日本インキ化学工業社製の商品名「ＨＰ－４０３２」、「ＥＸＡ－４７００」、「ＥＸＡ－４７５０」等のナフタレン骨格を有するエポキシ化合物；

大日本インキ化学工業社製の商品名「ＨＰ－７２００」、「ＨＰ－７２００Ｈ」等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ化合物；

三菱化学社製の商品名「ＹＬ－９３３」、日本化薬社製の商品名「ＥＰＰＮ－５０１」、「ＥＰＰＮ－５０２」等のトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ化合物；

日産化学社製の商品名「ＴＥＰＩＣ」、三菱ガス化学社製の商品名「ＴＧＩ」等の複素環式エポキシ化合物；

三菱化学社製の商品名「ｊＥＲ６０４」、「ｊＥＲ６３０」、新日鉄住金化学社製の商品名「エポトートＹＨ－４３４」、旭化成工業社製の商品名「アラルダイトＭＹ７２０」、等のグリシジルアミン型エポキシ化合物；

ダイセル化学工業社製の商品名「セロキサイド２０１１」、旭化成工業社製の商品名「アラルダイトＣＹ１７５」、「アラルダイトＣＹ１７９」、新日本理化社製の商品名「ＨＢＥ－１００」等の脂環式エポキシ化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらエポキシ化合物は単独又は２種以上を組み合わせ使用することができる。

中でも接着力の点から、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物またはビスフェノールＦ型エポキシ化合物であることが好ましい。

【００４２】

本発明で使用される不飽和脂肪酸の重合体（Ｂ１）と２つ以上のエポキシ基を有する化合物（Ｂ２）との反応により得られるエポキシ化合物（Ｂ）のエポキシ当量は、ポットライフや接着強度、薬品耐性に優れるという理由から、２００～７０００であることが好ましい。接着剤組成物のポットライフの長さ、接着剤層の適度な架橋密度による初期接着力の向上の点から、エポキシ当量は２００以上であることが好ましい。またエポキシ当量

が7000以下であることにより、接着剤層の架橋密度が大きくでき初期接着力を向上でき、薬品耐性も向上できる。

【0043】

本発明で使用する不飽和脂肪酸の重合体(B1)と2つ以上のエポキシ基を有する化合物(B2)との反応により得られるエポキシ化合物(B)を製造するためのエステル化反応は、公知の反応で行うことができる。即ち、製造法には特に制限が無く、例えば、触媒を用いたカルボキシル基とエポキシ基の反応により合成される。触媒の存在下、50乃至200℃、好ましくは120乃至180℃の温度で30分乃至20時間両者を接触させることにより容易に行うことができるが、通常、反応生成物の酸価が5mg KOH/g、好ましくは1mg KOH/g以下になった時点を反応の終点とする。

10

触媒としては塩化亜鉛、塩化リチウムなどのハロゲン化物；

N、N-ジメチルアニリン、ピリジン、トリエチルアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジアザビスクロウンデセンなどの3級アミン及びその塩基酸または臭酸塩；

テトラメチルアンモニウムクロライド、トリメチルドデシルベンジルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩；

パラトルエンスルホン酸などのスルホン酸類などが用いられる。

【0044】

不飽和脂肪酸の重合体(B1)と2つ以上のエポキシ基を有する化合物(B2)との反応により得られるエポキシ化合物(B)は、市販品としても入手できる。例えば、三菱化学社製「エピコート871」、「エピコート872」、「エピコート872-X-75」、新日鉄住金化学社製「YD-172」、「YD-172X75」などが挙げられる。

20

【0045】

本発明で使用するポリオレフィン樹脂(A)は、接着性および溶解性に優れるという観点から、前記ポリオレフィン樹脂(A)1gあたりのカルボキシル基の含有量がX(mmole)、酸無水物基の含有量がY(mmole)とした場合に、 $X+2Y$ が0.05~0.6であることが好ましい。

$X+2Y$ が0.05未満であると、架橋点となる酸性基が少なく、架橋が十分でなく、十分な接着強度や電解質耐性が得られない場合がある。0.6より大きいと、塗膜の架橋収縮が大きいために接着強度が不十分であったり、溶剤への溶解性が低下したりする場合がある。

30

【0046】

接着剤組成物中に含まれるポリオレフィン樹脂(A)をP(g)、エポキシ化合物(B)由来のエポキシ基をZ(mmole)とした場合に、 $Z/(X+2Y)P$ が0.3~1.0となる範囲でエポキシ化合物(B)を含み、0.5~7の範囲で含むことがより好ましい。

接着強度、電解質耐性の向上のために、十分な架橋構造が形成により凝集力を向上できるよう、 $Z/(X+2Y)P$ が0.3以上であることが好ましい。電解質耐性の点から未反応のエポキシ化合物(B)が残らないよう、 $Z/(X+2Y)P$ が1.0以下であることが好ましい。

【0047】

本発明の接着剤には、金属箔との接着強度を高めるために、さらに、シランカップリング剤を含有させることができる。シランカップリング剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニル基を有するトリアルコキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基を有するトリアルコキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のグリシジル基を有するトリアルコキシシラン等が挙げられる。シランカップリング剤の添加量は、接着剤の固形分を基準として0.1~5質量%であることが好ましく、0.5~3質量%であることがより好ましい。

40

50

【0048】

本発明の接着剤は、金属箔との接着強度を高めるため、カテコールまたはその誘導体を含有することができる。具体的には、カテコール、 α -ブチルカテコール、アドレナリン、ノルアドレナリン、ドーパミン、ノルジヒドログアヤレチック酸などが挙げられる。

【0049】

本発明の接着剤組成物は有機溶剤を含むことができる。単独もしくは混合溶剤として本接着剤組成物で使用する材料を溶解でき、不飽和脂肪酸の重合体（B1）と2つ以上のエポキシ基を有する化合物（B2）との反応により得られるエポキシ化合物（B）との反応性が不活性であり、接着剤塗工時の乾燥工程における過熱により揮発させて除去できるのであれば特に限定されない。これらの溶剤の具体例としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤；

n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族系有機溶剤；

シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族系有機溶剤；

メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；

酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；

エタノール、メタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、ヘキサノール等のアルコール系溶剤；

ジイソプロピルエーテル、ブチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ブチルカルビトール等のエーテル系溶剤；

ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロプレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエステル系溶剤等が挙げられ、これらは単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

これらの中でも、ポリオレフィン樹脂（A）の溶液の保存安定性の点から、芳香族系有機溶剤とケトン系溶剤の併用、芳香族系有機溶剤とアルコール系溶剤の併用、脂環族系有機溶剤とケトン系溶剤の併用、脂環族系有機溶剤とアルコール系溶剤の併用が好ましい。

【0050】

本発明の接着剤組成物において、発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、粘着付与剤、可塑剤等の公知の添加剤を配合しても良い。

本発明で使用できる粘着付与剤としては、ポリテルペン樹脂、ロジン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、スチレン樹脂および水添石油樹脂等が挙げられ、接着強度を向上させる目的で用いられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を任意に組み合わせて使用しても良い。

また、本発明で使用される可塑剤としては、ポリイソブレン、ポリブテン等の液状ゴムやプロセルオイル等が挙げられる。

【0051】

本発明の接着剤組成物は、金属箔層（12）とヒートシール層（14）との積層に好適に使用される。

金属箔層（12）の金属としては、アルミニウム、銅、ニッケル等が挙げられる。これらの金属箔は、各種表面処理を施したものであっても良い。表面処理の例としては、例えば、サンドブラスト処理、研磨処理などの物理的処理や蒸着による脱脂処理、エッチング処理、カップリング剤やコーティング剤を塗布するプライマー処理などの表面処理がある。

表面処理層を形成するための処理剤は、エポキシ基と反応する官能基を含むことが好ましく、より好ましくはカルボン酸、水酸基およびアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基の含むことが好ましい。ここでいうアミノ基とは1級アミンと2級アミン、およびイミノ基のことである。このような官能基を含む表面処理層を金属箔層（12

10

20

30

40

50

）表面に設けることにより、接着剤組成物を熱硬化する際、接着剤層中のエポキシ基と、表面処理層中の前記官能基とが反応することにより、初期接着強度が大きく、電解質耐性に優れた積層体を得ることができる。

【0052】

ヒートシール層（14）は特に限定されるものではないが、ポリオレフィン系フィルムであることが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系共重合体、これらの酸変成物およびアイオノマーからなる群より選ばれた少なくとも1種類の熱可塑性樹脂からなる未延伸フィルムであることが好ましい。ヒートシール層の厚さは特に限定されるものではないが、20～150 μmであることが好ましい。

【0053】

本発明の接着剤組成物を用いてなる積層体は、例えば、以下のようにして得ることができる。

金属箔層（12）（又はヒートシール層（14））の一方の面に、本発明の接着剤組成物を塗工し、溶剤を揮散させ（乾燥させ）、未硬化の接着剤層を形成し、60～150℃、加圧下に前記未硬化の接着剤層の表面に、ヒートシール層（又は金属箔）を重ねた後、40～80℃で3～10日程度静置し、接着剤層を十分硬化させ（エージングとも称する）、金属箔とヒートシール層とを貼り合わせることで、積層体を得ることができる。

接着剤組成物の塗工には、コンマコーター等の一般的な塗工機を用いることができる。また、乾燥硬化時の硬化接着剤層の厚み（量）は、0.5～10 g/m²程度であることが好ましい。

【0054】

本発明の蓄電デバイス用包装材は、金属箔層（12）の他方の面（本発明の接着剤組成物から形成される接着剤層（13）が接していない面）に、外層側接着剤層を介して樹脂フィルム層（11）を具備することができる。

樹脂フィルム層（11）は、予め接着剤組成物（本発明の接着剤組成物と同じであってもよいし、異なってもよい）を用いて、金属箔層（12）に積層されていてもよいし、本発明の接着剤組成物を用いて金属箔層（12）とヒートシール層（14）との積層体を得た後、金属箔層（12）に外層側接着剤層を介して樹脂フィルム層（11）を積層することもできる。

用いられる樹脂フィルム層（11）としては、ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂（ナイロン）等の延伸フィルム等が挙げられ、樹脂フィルム層（11）は、積層体を蓄電デバイス用包装材として用い、蓄電デバイス用容器を形成する際、電解質液とは接触しない外側に位置するとなる。

【0055】

本発明の蓄電デバイス用容器は、前述の蓄電デバイス用包装材を用い、外層側樹脂フィルム層（11）が凸面を構成し、ヒートシール層（14）が凹面を構成するように成型して得ることができる。

なお、本発明でいう「凹面」とは、平たい状態の蓄電デバイス用包装材を成型加工して図2に示すようなトレイ状とした場合に、電解質液を内部に収容し得る窪みを有する面という意であり、本発明でいう「凸面」とは、前記窪みを有する面の自背面（反対側の面、裏側の面）の意である。

【0056】

二次電池等の蓄電デバイスは、電池本体と、前記電池本体の正極と負極にそれぞれ接合されてなる複数の端子と、電池容器と、電解質液とを具備する。前記電池容器は、本発明の接着剤組成物から形成される接着剤層（13）を介して、金属箔層（12）とヒートシール層（14）とが積層されてなる積層体から得られるものであり、前記ヒートシール層が前記電解質液に接する。

【0057】

電解質溶液は、ヒートシール層（14）から金属箔層（12）に向かって浸透し始めるが、本発明の接着剤組成物から形成された接着剤層（13）は、電解質溶液に対する耐性

10

20

30

40

50

に優れているので、ヒートシール層と金属箔との間の接着強度は低下せず、液漏れ等の問題が発生しない。

【実施例】

【0058】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例中における各評価は下記の方法に従った。なお、実施例中、%は質量%を、部は質量部を示す。

＜カルボキシル基の定量＞

秤量した試料 a (g) を還流させたキシレン中に溶解させ、室温まで冷却後、フェノールフタレインを指示薬とし、0.1 M のエタノール性水酸化カリウムを用いて滴定することにより定量を行った。指示薬の呈色が 10 秒間残留した時を滴定の終点とした。滴定量を b (ml) とすると、以下の式から X を求めることができる。

$$X = 0.1 * b / a$$

＜酸無水物基の定量＞

秤量した試料 c (g) を還流させたキシレン中に溶解させ、室温まで冷却後、試料の酸無水物基の当量以上のオクチルアミン d (mmol) を添加した。残存するオクチルアミンを、0.1 M エタノール性過塩素酸を用いて滴定することにより定量を行った。滴定量を e (ml) とすると、以下の式から Y を求めることができる。

$$Y = (0.1 * e - d) / c$$

【0059】

＜質量平均分子量＞

TSK gel super HZ M-N のカラムを 2 本接続した東ソー株式会社製 HLC-8220GPC システムにより、溶離液にテトラヒドロフラン、カラム温度を 40℃ とし、流量毎分 0.35 ml の条件にて測定した。サンプルは、2 mg のポリオレフィン樹脂 (A) を、5 ml のテトラヒドロフランに溶解して調整した。また、質量平均分子量は標準ポリスチレン換算で算出した。

【0060】

＜融点、融解温度エネルギー (ΔE)＞

融点、ΔE は、JIS K 7121 に準じて DSC 測定により求めることができる。具体的には以

下のようにして求める。

約 10 mg のポリオレフィン樹脂 (A) の直径または各辺が 0.5 mm 以下の場合はそのまま使用し、0.5 mm を超えるものは 0.5 mm 以下に切断して容器に入れる。

毎分 10℃ で融点より約 30℃ 高い温度まで加熱し、その後毎分 10℃ で Tg より約 50℃ 低い温度まで冷却する。明確な Tg が観測されない場合は、融点より約 50℃ 低い温度まで冷却する。その後、毎分 10℃ で融点より約 30℃ 高い温度まで加熱した際に表れる融解に対応するピークのピークトップより求めた。また、ΔE は、融解に対応するピークが、ベースラインから離れてから再度ベースラインに戻るまでの部分の面積より求めた。

ポリオレフィン樹脂 (A) を 2 種以上併用した場合は、融点は高温側のピークのピークトップより求め、ΔE は融解により得られる全てのピーク面積の合計から算出した。

【0061】

＜共重合組成比＞

ポリオレフィンの共重合組成比は、日本電子株式会社製 NMR (JNM-LA400) を用いて、¹³C の測定により求めた。

サンプル 20 mg を 1 ml の重クロロホルムに溶解して測定した。エチレン由来のメチレン基は 40-50 ppm に、プロピレン由来のメチン基は 25-30 ppm に、1-ブテン由来のメチン基は 30-35 ppm に含まれる。各ピークの積分比から共重合組成比を求めた。

【0062】

<合成例 1>

窒素置換した内容積 500 mL のガラス製オートクレーブに精製トルエン 250 mL、メチルアルミノキサンを Al 原子換算で 0.5 mg、ジメチルシリルビス（4, 5, 6, 7, 8-ペンタヒドロアズレン-2-イル）ジルコニウムジクロライドを Zr 原子換算で 1.25 µg 原子を投入し、40℃に昇温した。続いてエチレンとプロピレンを、それぞれ 50 L/h、40 L/h の一定速度で供給しながら、40℃で 1.32 MPa の一定圧力を維持するように 1-ブテンモノマーを連続供給し、重合を開始した。40℃、8 時間、重合を行った後、イソプロパノールを添加して重合を停止した。得られたポリマー溶液を、多量のメタノールに添加し、ポリマーを析出させた。析出したポリマーをろ過、乾燥することにより、エチレン/プロピレン/1-ブテン = 46/33/15（モル比）で共重合されたポリオレフィンを得た。

10

得られたポリオレフィン 20 g と、セロソルブアセテート 20 g とを仕込み、窒素気流下、加熱溶解させ、溶液温度の 110℃にした。無水マレイン酸 4 g、ラウリルメタクリレート 2 g および過酸化ベンゾイル 0.6 g をセロソルブアセテート 239.4 g に溶解したものを 2 時間かけて滴下した。滴下終了後さらに 1 時間その温度で反応を続けた。得られたポリマー溶液を、多量のメタノールに添加し、ポリマーを析出させた。析出したポリマーをろ過、乾燥することにより、酸無水物基を有するポリオレフィン樹脂（A1）を得た。

ポリオレフィン樹脂（A-1）の Mw、融点、ΔE は、それぞれ 4700、103℃、45 mJ/mg であった。

20

【0063】

<合成例 2～4、6～12>

表 1 に示すオレフィン重合時の混合ガスの流量比と重合温度、グラフト重合時のモノマー添加量以外は、合成例 1 と同様にして酸無水物基を有するポリオレフィン樹脂（A-2）～（A-4）、（A-6）～（A-8）を得た。

【0064】

<合成例 5>

表 1 に示す混合ガスの流量比、グラフト重合時のモノマー添加量以外は、合成例 1 と同様にして酸無水物基を有するポリオレフィン樹脂を得た。得られたポリオレフィン樹脂を、85℃、85% RH の環境下に 3 日間保存することにより、カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂（A-5）を得た。

30

【0065】

<合成例 9>

プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン/エチレン = 82/18 質量%、質量平均分子量 85000）280 g を 4 つ口フラスコ中、窒素雰囲気下で加熱溶融させた後、系内温度を 180℃に保って攪拌下、酸成分として無水マレイン酸 35.0 g、ラジカル発生剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイド 6.0 g をそれぞれ 2 時間かけて加え、その後 1 時間反応させた。反応終了後、得られた反応物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して酸変性ポリプロピレン樹脂（質量平均分子量 40000）を得た。

40

ヒーター付きの密閉できる耐圧 1 リットル容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、60.0 g の前記酸変性ポリプロピレン系樹脂、60.0 g のテトラヒドロフラン、6.9 g の N, N-ジメチルエタノールアミン（酸変性ポリプロピレン樹脂中の酸成分のカルボキシル基に対して 1.0 倍当量）及び 173.1 g の蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を 300 rpm とし、攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10 分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を 140℃に保ってさらに 60 分間攪拌した後、ヒーターの電源を切り 60℃まで自然冷却した。冷却後 60℃に保持し、攪

50

拌及び減圧下で脱溶剤を行い、必要に応じて水を添加し、媒体を水に置換することによりポリオレフィン樹脂（A－9）の水分散体を得た。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

表 1	オレフィン重合												X+2Y (mmol)	
	モノマー流量 / L/h r		重合温度 / °C	グラフト重合前の ポリオレフィンの共重合比			グラフト重合			重量平均 分子量 / 10 ³	融点 (°C)	ΔE (m J/m g)		
	エチレン	プロピレン		エチレン	プロピレン	1-ブテン	無水 マレイン 酸	LMA	St					
合成例 1	A 1	50	40	40	46	33	15	4	2		4.7	103	45	0.82
合成例 2	A 2	50	40	20	46	33	15	4	2		129	103	45	0.82
合成例 3	A 3		85	20		60	35	2	2	1	172	75	30	0.41
合成例 4	A 4		85	20		60	35	2	2	1	215	75	30	0.41
合成例 5	A 5		85	20		60	35	2	3		216	78	27	0.41
合成例 6	A 6		90	20		70	28	1	1		183	80	38	0.20
合成例 7	A 7		90	40		70	28	0.5	1.5		108	80	38	0.10
合成例 8	A 8	50		0	38		60	2			318	62	20	0.41

表 1 中、記号は以下の通り。

10

20

30

40

50

LMA：ラウリルメタクリレート

St：スチレン

【0067】

<合成例10>

クロダジャパン社製プリポール1013（C18不飽和脂肪酸のダイマー酸、酸価196mg KOH/g）46g、jER1001（三菱化学株式会社製、ビスフェノールA型エポキシ化合物、エポキシ当量：475）154部、トリフェニルホスフィン4部、トルエン160部およびイソプロピルアルコール40部を4つ口フラスコ中、窒素雰囲気下で加熱溶解させた後、攪拌しながら系内温度を100℃に保った。酸価が1.0mg KOH/g以下となるまで反応させ、冷却させることにより固形分50%、エポキシ当量1236のエポキシ化合物（B-1）を得た。

10

【0068】

<合成例11>

クロダジャパン社製プリポール1010（C18不飽和脂肪酸のダイマー酸の水添物、酸価195mg KOH/g）14g、jER1007（三菱化学社製、ビスフェノールA型エポキシ化合物、エポキシ当量1975g/eq）186部、トリフェニルホスフィン4部、トルエン160部およびイソプロピルアルコール40部を4つ口フラスコ中、窒素雰囲気下で加熱溶解させた後、攪拌しながら系内温度を100℃に保った。酸価が1.0mg KOH/g以下となるまで反応させ、冷却させることにより固形分50%、エポキシ当量4238のエポキシ化合物（B-2）を得た。

20

【0069】

<合成例12>

クロダジャパン社製プリポール1010（C18不飽和脂肪酸のダイマー酸の水添物、酸価195mg KOH/g）7g、jER1010（三菱化学社製、ビスフェノールA型エポキシ化合物、エポキシ当量4000g/eq）193部、トリフェニルホスフィン4部、トルエン160部およびイソプロピルアルコール40部を4つ口フラスコ中、窒素雰囲気下で加熱溶解させた後、攪拌しながら系内温度を100℃に保った。酸価が1.0mg KOH/g以下となるまで反応させ、冷却させることにより固形分50%、エポキシ当量8288のエポキシ化合物（B-3）を得た。

【0070】

30

<合成例13>

クロダジャパン社製プリポール1004（C22不飽和脂肪酸のダイマー酸の水添物、酸価162mg KOH/g）109g、jER630（三菱化学社製、グリシジルアミン型エポキシ化合物、エポキシ当量96g/eq）91部、トリフェニルホスフィン4部、トルエン160部およびイソプロピルアルコール40部を4つ口フラスコ中、窒素雰囲気下で加熱溶解させた後、攪拌しながら系内温度を100℃に保った。酸価が1.0mg KOH/g以下となるまで反応させ、冷却させることにより固形分50%、エポキシ当量317のエポキシ化合物（B-4）を得た。

【0071】

<合成例14>

40

クロダジャパン社製プリポール1040（C18不飽和脂肪酸のトリマー酸、酸価189mg KOH/g）22g、jER4005P（三菱化学社製、ビスフェノールF型エポキシ化合物、エポキシ当量1175g/eq）178部、トリフェニルホスフィン4部、トルエン160部およびイソプロピルアルコール40部を4つ口フラスコ中、窒素雰囲気下で加熱溶解させた後、攪拌しながら系内温度を100℃に保った。酸価が1.0mg KOH/g以下となるまで反応させ、冷却させることにより固形分50%、エポキシ当量3822のエポキシ化合物（B-5）を得た。

【0072】

<合成例15>

ラウリン酸（酸価200mg KOH/g）87g、三菱ガス化学社製TETRAD-C

50

(エポキシ当量 91 g/e q) 113 部、トリフェニルホスフィン 4 部、トルエン 160 部およびイソプロピルアルコール 40 部を 4 つ口フラスコ中、窒素雰囲気下で加熱溶解させた後、攪拌しながら系内温度を 100℃ に保った。酸価が 1.0 mg KOH/g 以下となるまで反応させ、冷却させることにより固形分 50%、エポキシ当量 645 のエポキシ化合物 (B-5) を得た。

【0073】

<添加剤の合成例>

攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた反応容器に j E R 1001 (三菱化学株式会社製、ビスフェノール A 型エポキシ化合物、エポキシ当量: 475) 545.5 部と、ジエチレングリコールジメチルエーテル 259.0 部とを仕込んで、加熱溶解させながら、80℃ まで昇温した。溶解後、80℃ にてアクリル酸 59.7 部を仕込み、続いてジブチルヒドロキシトルエン 0.6 部、トリフェニルホスフィン 2.4 部を仕込み、110℃ まで 1 時間かけて昇温しながら攪拌した。110℃ で 3 時間保持して反応を続行せしめて、酸価が 1.0 mg KOH/g 以下となった所で、80℃ にまで下げて、85%リン酸 12.1 部およびジエチレングリコールジメチルエーテル 70.2 部からなる混合物を、1 時間かけて連続滴下した。滴下終了後も引き続いて、80℃ で 4 時間反応させ、次いで、ジエチレングリコールジメチルエーテル 50.5 部仕込むことにより、不揮発分が 64.0% で、かつ、酸価が 9.0 なる、リン酸変性エポキシ化合物 (C-1) の溶液を得た。

【0074】

<実施例 1>

ポリオレフィン樹脂 (A1) 15 部をトルエン/メチルエチルケトン (以下、MEK という) = 7/3 (重量比) 117.9 部に加熱溶解した。冷却後、j E R 871 (三菱化学社製、エポキシ当量 430 のダイマー酸変性エポキシ化合物) を 5.8 部添加して攪拌することで、固形分 15% の接着剤溶液を得た。

40 μm のアルミニウム箔に、前記接着剤溶液をバーコーターにて塗布し、100℃、1 分間乾燥し、乾燥後の塗布量が約 2 g/m² の接着剤層を得た。次いで、前記接着剤層に厚み 40 μm の未延伸ポリプロピレンフィルム (以下 C P P と呼ぶ) を重ね合わせ、80℃ に設定した 2 つのロール間を通過させ、積層体を得た。その後、得られた積層体を 40℃ で 3 日間または 5 日間の硬化 (エージング) を行った。こうして、得られたアルミニウム箔/C P P ラミネートフィルムを、以下「A1/C P P 積層フィルム」と呼ぶ。

後述する方法に従って、初期接着強度、耐溶剤性、電解質耐性を評価した。結果を表 2 に示す。

【0075】

<実施例 2 ~ 22>、<比較例 1 ~ 6>

表 2、3 に示す組成にて、実施例 1 と同様にして接着剤溶液および A1/C P P 積層フィルムを得、同様に評価した。

【0076】

10

20

30

【表 2】

表 2

	ポリオレフィン 樹脂 (A) 等 (重量部)	イソキ化合物 (B) 等 (重量部)	添加剤 (重量部)	溶剤 (重量部)	Z/(X+2Y)P	相溶性	初期接着力		耐溶剤性		電解質耐性	
							イソキ [*] 3日	イソキ [*] 5日	イソキ [*] 3日	イソキ [*] 5日	イソキ [*] 3日	イソキ [*] 5日
実施例1	A 1 15	IER 871 5.8		混合溶剤 1 117.9	1.10	A	B	A	B	A	B	A
実施例2	A 1 15	YD172 8.8		混合溶剤 2 134.9	1.10	A	B	A	B	A	B	A
実施例3	A 1 15	B-1 16.8		混合溶剤 2 180.2	1.10	A	A	A	B	A	B	A
実施例4	A 1 15	B-2 16.8		混合溶剤 2 180.2	0.32	A	A	A	A	A	B	A
実施例5	A 1 15	B-3 16.8		混合溶剤 1 180.2	0.16	A	A	A	B	A	B	B
実施例6	A 1 15	B-4 10.7		混合溶剤 1 145.6	1.10	A	A	A	B	A	B	A
実施例7	A 1 15	B-5 16.8		混合溶剤 2 180.2	0.54	A	A	A	B	A	B	A
実施例8	A 1 15	B-6 7.65		混合溶剤 1 128.4	1.10	A	B	A	B	A	B	A
実施例9	A 2 15	B-1 16.8		混合溶剤 1 180.2	1.10	A	A	A	B	A	B	A
実施例10	A 3 15	B-1 8.4		混合溶剤 2 132.6	1.10	A	A	A	A	A	A	B
実施例11	A 4 15	B-1 8.4		混合溶剤 2 132.6	1.10	A	A	A	A	A	A	B
実施例12	A 5 15	B-1 8.4		混合溶剤 3 132.6	1.10	A	A	A	A	A	A	A
実施例13	A 6 15	B-1 4.1		混合溶剤 3 108.2	1.10	A	A	A	A	A	A	A
実施例14	A 7 15	B-1 2.05		混合溶剤 2 96.6	1.10	A	A	A	A	A	A	B
実施例15	A 8 15	B-1 2.05		混合溶剤 2 96.6	0.27	A	A	A	A	A	B	A
実施例16	A 5 15	B-4 2.4		混合溶剤 2 98.6	0.50	A	A	A	B	A	B	A
実施例17	A 5 15	B-4 14.6		混合溶剤 2 167.5	3.00	A	A	A	A	A	A	A
実施例18	A 5 15	B-4 29.1		混合溶剤 2 249.9	6.00	A	A	A	A	A	A	A
実施例19	A 6 15	B-1/IER 630 4.1/0.5		混合溶剤 2 111.1	2.01	B	A	A	A	A	B	A
実施例20	A 6 15	B-1/TETRAD-C 4.1/0.5		混合溶剤 3 111.1	2.10	B	A	A	A	A	B	A
実施例21	A 6 15	YD172/IER 630 3/1.5		混合溶剤 3 110.5	5.59	B	A	A	A	A	A	A
実施例22	A 6 15	YD172/TETRAD-C 3/1.5		混合溶剤 2 110.5	5.87	B	A	A	A	A	A	A

【0077】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

	ポリオレフィン 樹脂(A)等 (重量部)	イボキ化合物 (B) 等 (重量部)	添加剤 (重量部)	溶剤 (重量部)	Z/(X+2Y)P	相溶性	初期接着力		耐溶剤性		電解質耐性	
							I-ジソク [*] 3日	I-ジソク [*] 5日	I-ジソク [*] 3日	I-ジソク [*] 5日	I-ジソク [*] 3日	I-ジソク [*] 5日
比較例 1	A 9 75	B-7 1.5		水 24.5	0.01	C	C	B	C	B	C	C
比較例 2	A 9 75	B-7/B-8 1.5/4.5		水 24.5	0.01	C	C	C	C	C	C	C
比較例 3	P-401 100	860 5	C-1 2.5	- -	1.1	C	B	C	A	C	C	B
比較例 4	P-902 100	860 3	C-1/TPP 8/0.8	- -	1.6	C	B	C	A	B	C	A
比較例 5	A 1 15	860 3		混合溶剤 2 107.7	8.1	C	B	C	B	C	C	C
比較例 6	A 4 15	TETRAD-C 2.5		混合溶剤 3 107.7	4.4	C	A	C	B	B	C	B

表 2、3 中の記号は以下の通り。

P-401:「ユニストール P-401」、三井化学株式会社製、酸変性ポリオレフィン樹脂、固形分酸価 55 mg KOH/g、加熱残分 8 %

P-902:「ユニストール P-902」、三井化学株式会社製、酸変性ポリオレフィン樹脂、固形分酸価 55 mg KOH/g、加熱残分 22 %

jER871:三菱化学社製ダイマー酸変性エポキシ化合物 (エポキシ当量 430 g/e q)

YD172:新日鉄住金化学社製ダイマー酸変性エポキシ化合物 (エポキシ当量 650 g/e q)

jER630:三菱化学株式会社製、N,N-ビス(2,3-エポキシプロピル)-4-(2,3-エポキシプロポキシ)アニリン (エポキシ当量 96 g/e q)

TETRAD-C:三菱ガス化学社製、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン (エポキシ当量 91 g/e q)

B-7:アデカレジエン EM-0517 (アデカ株式会社製、ビスフェノール A 時グリシジルエーテル型エポキシ樹脂) を水で固形分濃度 10 % に希釈したもの

B-8:バソナート HW-100 (BAS F 社製非ブロック型の多官能イソシアネート化合物、イソシアネート含有率約 17 %) を水で固形分濃度 10 % に希釈したもの

860:「EPICLON 860」、DIC 株式会社製、エポキシ当量 245 g/e q のビスフェノール A 型エポキシ樹脂

TPP:トリフェニルホスフィン

混合溶剤 1:トルエン/メチルエチルケトン=7/3 (質量比)

混合溶剤 2:トルエン/イソプロピルアルコール=8/2 (質量比)

混合溶剤 3:メチルシクロヘキサン/イソプロピルアルコール=8/2 (質量比)

【0079】

[相溶性]

100 μm の PET フィルムに、接着剤溶液をバーコーターにて塗布し、100 °C、1 分間乾燥し、乾燥後の塗布量が約 2 g/m² の接着剤層を得た。この積層フィルムを、JIS K 7136 に準じ、ヘイズを測定することにより相溶性を、以下の基準にて判定した。

A : 3 未満

B : 3 以上～5 未満

C : 5 以上

【0080】

[初期接着強度]

A1/CPP 積層フィルムを、25 °C、湿度 65 % の環境下で 6 時間静置後、それぞれ 200 mm×15 mm の大きさに切断し、ASTM-D1876-61 の試験法に準じ、引張り試験機を用いて、25 °C、湿度 65 % の環境下で、荷重速度 100 mm/分で T 型剥離試験を行った。アルミニウム箔/CPP 間の 15 mm 巾の剥離強度 (N) を 5 個の試験片の平均値で示す。以下の基準にて判定した。

A : 10 N 以上

B : 5 N 以上～10 N 未満

C : 5 N 未満

【0081】

[耐溶剤性、電解質耐性 (接着強度の変化)]

初期接着強度試験に用いたのと同様の試験片を、下記の有機溶剤、電解質溶液にそれぞれ

10

20

30

40

50

れ2週間浸漬した。その後、試験片を取り出し約10分程度流水で洗浄し、ペーパーワイパーで水を十分に拭き取った後に試験片の接着強度を、浸漬試験前の接着強度測定と同様に測定した。以下の基準にて判定した。

A : 初期接着強度に対して、変化率が±10%未満

B : 初期接着強度に対して、変化率が±30%未満

C : 初期接着強度に対して、変化率が±30%以上

〔有機溶剤〕 : 40℃のエチレンカーボネート。

〔電解質溶液〕 : 1. 5 mol/l になるように6フッ化リン酸リチウムをエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート/ジメチルカーボネート = 1/1/1 (容積比) に溶解した溶液としたもの。温度は85℃とした。

10

【0082】

表2の実施例1～19に示すように、エージング期間が短くても接着強度（初期、有機溶剤及び電解質溶液浸漬後）が良好な接着剤を提供することができる。

比較例1および5の接着剤は、重合脂肪酸変性部位を含有しないエポキシ化合物であり、本発明のエポキシ樹脂（B）よりポリオレフィンとの相溶性が悪いために短期間でのエージングでは接着強度が発現しにくく、有機溶剤や電解質溶液に浸漬後、接着強度が著しく低下する。

比較例2の接着剤は、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂に加え、耐溶剤性の低いイソシアネート化合物を硬化剤に用いるので、比較例1よりさらに耐溶剤性が落ちている。

比較例3および4の接着剤は、リン酸エポキシを用いるので、比較例5に比して耐溶剤性は向上するが、短期間のエージングでは接着強度が十分発現しない。

20

比較例4および6の接着剤は、酸無水物またはカルボキシル基と、エポキシ基の反応の触媒になるとりフェニルホスフィンやアミノ基を有するエポキシ化合物を用いていても、短期間のエージングでは接着強度が十分発現しない。

【0083】

また、各実施例の積層体（長方形）2枚を用い、C P Pが内面となるよう3辺をヒートシールし、パウチ（袋）を作成した。擬似電極端子としての2つアルミニウム片同士は相互には接触させずに、開放端における2枚の積層体で挟みヒートシールした場合、高温（150～200℃）、高圧（0.5～3.0 kg/cm²）でヒートシールしても、接着剤層が溶融したり著しく変形したりすることはなかった。

30

しかし、硬化剤にイソシアネート化合物を併用した比較例2では、高温・高圧下でヒートシールした場合に接着剤が溶融して端部からはみ出した結果、擬似電極端子とアルミニウムが接触することにより、絶縁性を確保できない場合があった。

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明に係る接着剤組成物は、リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ等の蓄電デバイスの容器を形成するための包材用（積層体）に好適に使用できる。

その他、本発明に係る接着剤組成物は、蓄電デバイスの容器を形成するための包材の他、建築、化学、医療、自動車などのように高接着強度、耐薬品性が求められる各種産業分野における積層体の形成に好適に使用される。

40

【符号の説明】

【0085】

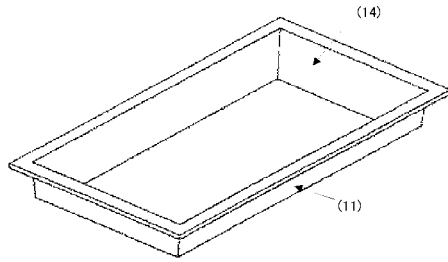
樹脂フィルム層（11）

金属箔層（12）

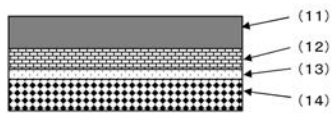
接着剤層（13）

ヒートシール層（14）

【図 2】



【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成28年1月19日(2016.1.19)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1】

金属箔層とヒートシール層とを接着剤層を介して積層するための接着剤組成物であって

、

カルボキシ基もしくは酸無水物基を有するポリオレフィン樹脂（A）と、不飽和脂肪酸の重合体（B 1）と 2 つ以上のエポキシ基を有する化合物（B 2）との反応により得られるエポキシ化合物（B）とを含有することを特徴とする接着剤組成物。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/092 (2006.01)	B 3 2 B 15/092	
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D
C 0 9 J 163/00 (2006.01)	C 0 9 J 163/00	
B 3 2 B 15/085 (2006.01)	B 3 2 B 15/085	Z

F ターム (参考) 4J040 DA001 DA131 DA161 EC201 EC321 GA07 GA11 JA02 JB01 JB02
KA23 LA06 LA07 MA02 MA10 MB03 MB09 NA08 NA19 PA30
5H011 AA17 CC02 CC06 CC10 DD14 DD22 GG08 GG09 HH02