



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202000833 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：108119075

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 31 日

(51)Int. Cl.：

C09J11/08 (2006.01)

C09J123/26 (2006.01)

C09J133/14 (2006.01)

C09J175/04 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

H01M2/02 (2006.01)

B65D65/40 (2006.01)

B65D85/88 (2006.01)

(30)優先權：2018/06/15

日本

2018-114555

(71)申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：中村英美 NAKAMURA, HIDEMI (JP)；神山達哉 KOUYAMA, TATSUYA (JP)；佐藤泰 SATOU, YUTAKA (JP)；水口良 MINAKUCHI, RYO (JP)；中村信哉 NAKAMURA, NOBUYA (JP)

(74)代理人：詹富閔；詹東穎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

接著劑、層疊體、電池用包裝材、電池用容器及電池

(57)摘要

本發明提供一種即便在以低溫進行熟化的情況下如烯烴樹脂般的非極性的基材與金屬基材的接著性也優異的接著劑。一種接著劑、使用該接著劑的層疊體、電池用包裝材及電池，所述接著劑包含含有酸基的樹脂 (A)、硬化劑 (B)，硬化劑 (B) 包含環氧化合物 (B1) 作為必需成分，所述環氧化合物 (B1) 具有在芳香核具有與其他基的鍵結部位的芳香族烴基 (a1) 與包含醚鍵的烴基 (a2) 或碳原子數 2～15 的直鏈狀亞烷基 (a3) 經由縮醛鍵 (a4) 而鍵結的結構，且具有縮水甘油氧基鍵結於芳香族烴基 (a1) 的結構。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 接著劑、層疊體、電池用包裝材、電池用容器及電池

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種接著劑，詳細而言涉及一種適宜對樹脂基材與金屬基材進行接著的接著劑、使用該接著劑而獲得的層疊體、二次電池用包裝材及電池。

【先前技術】

【0002】 以鋰離子電池為代表的二次電池具有正極、負極及在該些之間封入電解液等的構成。另外，作為用來封入用於將正極與負極的電匯出至外部的導線的封入袋，已知有使用將包含烯烴樹脂的熱封層、與包含鋁箔等金屬箔或金屬蒸鍍層的金屬基材、以及塑膠利用接著劑貼合而成的層疊體（專利文獻 1、專利文獻 2）。

[現有技術文獻]

【0003】 [專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2016-132716 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 2014/123183 號手冊

【發明內容】

【0004】 [發明所要解決的問題]

當經由接著劑將包含烯烴樹脂的熱封層與金屬基材貼合

時，一般會設置一邊進行加溫一邊促進接著劑的硬化的所謂熟化（aging）步驟。熟化步驟的熟化溫度、熟化時間適當選擇即可，作為一例，優選在烯烴（olefin）樹脂的熱收縮影響小的 80℃ 以下進行。另一方面，有熟化溫度越低、且熟化時間越短，則越難以發揮接著劑的特性的傾向。

【0005】 本發明是鑒於此種狀況而成，其目的在於提供一種即便在以低溫進行熟化的情況下如烯烴樹脂般的非極性的基材與金屬基材的接著性也優異的接著劑。進而，其目的在於提供一種使用此種接著劑而獲得的層疊體、使用該層疊體而獲得的二次電池包裝材及電池。

【0006】 [解決問題的技術手段]

本發明涉及一種接著劑，包含含有酸基的樹脂（A）、硬化劑（B），硬化劑（B）包含環氧化合物（B1）作為必需成分，所述環氧化合物（B1）具有在芳香核具有與其他基的鍵結部位的芳香族烴基（a1）與包含醚鍵的烴基（a2）或碳原子數 2~15 的直鏈狀亞烷基（a3）經由縮醛鍵（a4）而鍵結的結構，且具有縮水甘油氧基鍵結於芳香族烴基（a1）的結構。

【0007】 [發明的效果]

本發明的接著劑即便在以低溫進行熟化的情況下，如烯烴樹脂般的非極性的基材與金屬基材的接著性也優異。另外，本發明的層疊體的接著性、耐電解液性優異。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】**【0008】 <接著劑>**

本發明的接著劑包含含有酸基的樹脂(A)以及硬化劑(B)，硬化劑(B)包含環氧化合物(B1)作為必需成分，所述環氧化合物(B1)具有在芳香核具有與其他基的鍵結部位的芳香族烴基(a1)與包含醚鍵的烴基(a2)或碳原子數2~15的直鏈狀亞烷基(a3)經由縮醛鍵(a4)而鍵結的結構，且具有縮水甘油氧基鍵結於芳香族烴基(a1)的結構。以下，對本發明的接著劑的各成分進行詳細說明。

【0009】 作為本發明的接著劑中使用的含有酸基的樹脂(A)所包括的酸基，可列舉：羧基、羧酸酐基、磺酸基、磷酸基等。含有酸基的樹脂(A)可包括該些中的僅一種，也可包括兩種以上。

【0010】 為了提升與金屬的密接性，含有酸基的樹脂的酸價優選為1mgKOH/g以上，更優選為5mgKOH/g以上，且優選為200mgKOH/g以下，更優選為165mgKOH/g以下。若為200mgKOH/g以下，則柔軟性優異，若為1mgKOH/g以上，則耐熱性良好。

【0011】 另外，在本案發明中，所謂酸價是指固體成分酸價，且是指用於中和試樣1g中存在的含酸量而所需的氫氧化鉀的毫克

(mg) 數。將所秤量的試樣溶於甲苯/甲醇=70/30 (體積比) 的溶劑中，預先滴加數滴 1% 酚酞醇溶液，在其中滴加 0.1mol/L 的氫氧化鉀醇溶液，確認變色點，並使用以下計算式而算出。

$$\text{【0012】 酸價 (mgKOH/g) = (V \times F \times 5.61) / S}$$

V：0.1mol/L 的氫氧化鉀醇溶液的滴加量 (mL)

F：0.1mol/L 的氫氧化鉀醇溶液的滴定度

S：試樣的採集量 (g)

5.61：0.1mol/L 的氫氧化鉀醇溶液 1mL 中的氫氧化鉀相當量 (mg)

【0013】 另外，在測定中使用的試樣為樹脂溶液的情況下，進而使用下述計算式來算出固體成分酸價。

$$\text{【0014】 酸價 (mgKOH/g) = 樹脂溶液的酸價 (mgKOH/g) / NV (\%) \times 100}$$

NV：試樣的不揮發成分 (%)

【0015】 含有酸基的樹脂 (A) 的樹脂骨架並無特別限定，可優選地使用丙烯酸樹脂、氨基甲酸酯樹脂、烯烴樹脂等。

【0016】 作為含有酸基的丙烯酸樹脂，例如可列舉將具有(甲基)丙烯醯基的單體及具有酸基的聚合性單體作為必需成分，且視需要與其他聚合性不飽和單體進行聚合而獲得的共聚物。具有(甲基)丙烯醯基的單體也可兼為具有酸基的聚合性單體，該情況下，含有酸基的丙烯酸樹脂可為具有(甲基)丙烯醯基及酸基的聚合性單體的均聚物。另外，在本說明書中，所謂“(甲基)丙烯醯基”是指

丙烯醯基與甲基丙烯醯基的一者或兩者，所謂“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸與甲基丙烯酸的一者或兩者，所謂“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯的一者或兩者。

【0017】 作為具有酸基的聚合性單體，可列舉：(甲基)丙烯酸； β -羧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-丙烯醯氧基乙基琥珀酸

(2-acryloyloxyethylsuccinicacid)、2-丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸、2-丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲酸

(2-acryloyloxyethylhexahydrophthalicacid)及該些的內酯改性物等具有(甲基)丙烯醯基及羧基的化合物；

2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基酸磷酸酯、雙(2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基)酸磷酸酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯、聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯、磷酸亞甲基(甲基)丙烯酸酯、磷酸三亞甲基(甲基)丙烯酸酯、磷酸亞丙基(甲基)丙烯酸酯、磷酸四亞甲基(甲基)丙烯酸酯等具有(甲基)丙烯醯基及磷酸基的化合物；

2-磺基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-磺基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基-3-(甲基)丙烯醯氧基丙烷磺酸、2-(甲基)丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸或該些的鹽等具有(甲基)丙烯醯基及磺酸基的化合物；

巴豆酸、馬來酸、馬來酸酐、富馬酸、檸康酸、戊烯二酸、衣康酸等。該些可單獨使用，也可並用兩種以上。

【0018】 作為具有(甲基)丙烯醯基的單體，例如可列舉：

(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、

(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等具有碳原子數為 1~22 的烷基的(甲基)丙烯酸酯；

【0019】 (甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊基氧基乙基酯等具有環烷基的(甲基)丙烯酸酯；

【0020】 (甲基)丙烯酸苯甲醯氧基乙酯
(benzoyloxyethyl(meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-羥基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯等具有芳香環的(甲基)丙烯酸酯；

【0021】 羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、內酯改性羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚烷二醇等具有羥基烷基的(甲基)丙烯酸酯；

【0022】 2,2,2-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基(甲基)丙烯酸酯、1H,1H,5H-八氟戊基(甲基)丙烯酸酯、1H,1H,2H,2H-十七氟癸基(甲基)丙烯酸酯、全氟乙基氧基乙基(甲基)丙烯酸酯等氟烷基的碳的碳原子數為 1 至 18 的氟烷基(甲基)丙烯酸酯；

γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等含矽烷基的(甲基)丙烯酸酯；

N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯等 N,N-二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯等。

【0023】 作為其他聚合性不飽和單體，可列舉：馬來酸二甲酯、馬來酸二乙酯、馬來酸二丁酯、富馬酸二甲酯、富馬酸二乙酯、富馬酸二丁酯、衣康酸二甲酯、衣康酸二丁酯、富馬酸甲基乙酯、富馬酸甲基丁酯、衣康酸甲基乙酯等不飽和二羧酸酯類；

【0024】 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯等苯乙烯衍生物；
丁二烯、異戊二烯、戊二烯、二甲基丁二烯等二烯（diene）系化合物；

氯乙烯、溴乙烯等鹵化乙烯（vinylhalide）或偏鹵乙烯（vinylidenehalide）；

甲基乙烯酮、丁基乙烯酮等不飽和酮類；

乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等乙烯酯類；

【0025】 甲基乙烯醚、丁基乙烯醚等乙烯醚類；

丙烯腈、甲基丙烯腈、偏氰乙烯等氰化乙烯類；

丙烯醯胺或其醇酸取代醯胺類；

N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺等 N-取代馬來醯亞胺類；

【0026】 氟化乙烯、偏氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟苯乙烯、溴三

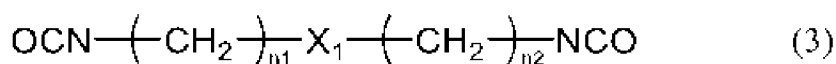
氟乙烯、五氟丙烯、六氟丙烯等含有氟的 α -烯烴類；三氟甲基三氟乙烯醚、五氟乙基三氟乙烯醚、七氟丙基三氟乙烯醚等全氟烷基的碳原子數為 1 至 18 的全氟烷基·全氟乙烯醚類；等含有氟的乙烯性不飽和單體等。

該些其他聚合性不飽和單體可單獨使用，也可並用兩種以上。

【0027】 含有酸基的丙烯酸樹脂可使用公知慣用的方法進行聚合（共聚）來獲得，其聚合（共聚）形態並無特別限制。可為無規共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等任一種。可在催化劑（聚合引發劑）的存在下藉由加成聚合而製造。可使用塊狀聚合、溶液聚合、懸浮聚合、乳化聚合法等公知的聚合方法。

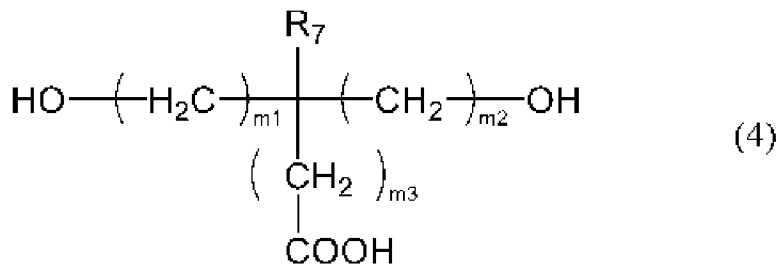
【0028】 作為含有酸基的氨基甲酸酯樹脂，可列舉包含下述式（3）所表示的化合物、與下述式（4）所表示的化合物的組合物的反應生成物。

【0029】 [化 1]



（式（3）中， X_1 表示芳香環或脂環結構， n_1 及 n_2 分別獨立地表示 0 以上、3 以下的整數）

【0030】 [化 2]



（式（4）中，R₇表示氫原子或碳原子數 1 以上、3 以下的
烴基或羰基，m₁~m₃ 分別獨立地表示 0 以上、3 以下的整數）

【0031】 作為由所述式（3）所表示的化合物所具有的芳香環結
構，優選為碳原子數為 6 以上、18 以下的芳香環，可列舉苯環、
萘環、菲環、蒽環等。另外，由所述式（3）所表示的化合物所具
有的芳香環可經至少一個氟原子取代，可列舉全氟苯基等。

【0032】 作為由所述式（3）所表示的化合物所具有的脂環結構，
優選為碳原子數為 3 以上、20 以下的脂環，可為單環、多環、稠
環的任一種。也可為脂環與芳香環組合而成的環結構。

作為單環結構，可列舉環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、
環庚烷、環辛烷、環壬烷、環癸烷、環十一烷、環十二烷等環烷
烴；環丙烯、環丁烯、環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯等環烯
烴等。作為多環結構，可列舉立方烷、籃烷（basketane）、房烷
（housane）等。作為稠環結構，可列舉雙環十一烷或十氫萘、降
冰片烯或降冰片二烯等。

【0033】 作為由所述式（3）所表示的化合物的優選具體例，可列
舉：間二甲苯二異氰酸酯、對二甲苯二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰
酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯等。

【0034】 作為由所述式（4）所表示的化合物，優選為 m_3 為 0。
另外，作為由所述式（4）所表示的化合物，優選為 R_7 為碳原子數 1 以上、3 以下的烴基。

作為由所述式（4）所表示的化合物的優選具體例，可列舉二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸。

【0035】 作為含有酸基的烯烴樹脂，可列舉：含有酸基的單體的均聚物或共聚物、含有酸基的單體與烯烴系單體的共聚物、聚烯烴的含有酸基的單體改性物等。

【0036】 作為用於製備含有酸基的單體的均聚物或共聚物的含有酸基的單體，優選為乙烯性不飽和羧酸或乙烯性不飽和羧酸酐。具體而言，可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、衣康酸、檸康酸、中康酸、馬來酸酐、4-甲基環己-4-烯-1,2-二羧酸酐、雙環[2.2.2]辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、1,2,3,4,5,8,9,10-八氫萘-2,3-二羧酸酐、2-辛-1,3-二酮螺環[4.4]酮-7-烯、雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸酐、馬來海松酸（maleopimaric acid）、四氫鄰苯二甲酸酐、甲基-雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸酐、甲基-降冰片-5-烯-2,3-二羧酸酐、降冰片-5-烯-2,3-二羧酸酐等。

【0037】 作為用於製備含有酸基的單體與烯烴系單體的共聚物的含有酸基的單體，可使用與所述用於製備含有酸基的單體的均聚物或共聚物的含有酸基的單體相同的單體。可單獨使用，也可並用兩種以上。優選為使用馬來酸酐。

【0038】 作為用於製備含有酸基的單體與烯烴系單體的共聚物的

烯烴系單體，可列舉碳原子數為 2~8 的烯烴，例如可列舉：乙烯、丙烯、異丁烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、己烯、乙基環己烷等。該些中，尤其就接著強度變得良好而言，優選為碳原子數 3~8 的烯烴，更優選為丙烯、及 1-丁烯，就相對於溶劑的耐性優異、接著強度優異的方面而言，尤其優選為並用丙烯與 1-丁烯。

【0039】 含有酸基的單體與烯烴系單體的共聚物的製備中，不僅可使用所述含有酸基的單體、烯烴系單體，而且也可並用其他的具有乙烯性不飽和基的化合物，例如苯乙烯、丁二烯、異戊二烯等。

【0040】 作為用於製備聚烯烴的含有酸基的單體改性物的含有酸基的單體，可使用與所述用於製備含有酸基的單體的均聚物或共聚物的含有酸基的單體相同的單體。可單獨使用，也可並用兩種以上。優選為使用馬來酸酐。

【0041】 作為用於製備聚烯烴的含有酸基的單體改性物的聚烯烴，可列舉：碳原子數 2~8 的烯烴的均聚物或共聚物、碳原子數 2~8 的烯烴與其他單體的共聚物等，例如可列舉：高密度聚乙烯（high-density polyethylene，HDPE）、低密度聚乙烯（low-density polyethylene，LDPE）、線狀低密度聚乙烯樹脂等聚乙烯、聚丙烯、聚異丁烯、聚(1-丁烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚乙烯基環己烷、乙烯·丙烯嵌段共聚物、乙烯·丙烯無規共聚物、乙烯·1-丁烯共聚物、乙烯·4-甲基-1-戊烯共聚物、乙烯·己烯共聚物、丙烯·1-丁烯共聚物等 α -烯烴共聚物、乙烯·乙酸乙烯酯共聚

物、乙烯·甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯·乙酸乙烯酯·甲基丙烯酸甲酯共聚物、離聚物樹脂等。該些中，尤其就接著強度變得良好的方面而言，優選為碳原子數 3~8 的烯烴的均聚物、碳原子數 3~8 的烯烴的兩種以上的共聚物，更優選為丙烯的均聚物、或丙烯·1-丁烯共聚物，就相對於溶劑的耐性優異，接著強度優異的方面而言，尤其優選為丙烯·1-丁烯共聚物。

【0042】 作為利用含有酸基的單體對聚烯烴進行改性的方法，可列舉接枝改性或共聚合化。利用接枝改性使含有酸基的單體與聚烯烴進行反應時，具體而言，可列舉：將聚烯烴熔融，在其中添加含有酸基的單體（接枝單體）而進行接枝反應的方法；將聚烯烴溶解於溶劑中而製成溶液，在其中添加接枝單體而進行接枝反應的方法；將溶解於有機溶劑中的聚烯烴與接枝單體混合，以聚烯烴的軟化溫度或融點以上的溫度加熱而以熔融狀態同時進行自由基聚合及脫氫反應的方法等。

【0043】 為了在任一情況下均使接枝單體效率良好地進行接枝共聚，優選為在自由基引發劑的存在下實施接枝反應。接枝反應通常於 60℃~350℃ 的條件下進行。相對於改性前的聚烯烴 100 重量份，自由基引發劑的使用比例通常為 0.001 重量份~1 重量份的範圍。

【0044】 為了使接著性良好，含有酸基的烯烴樹脂的重量平均分子量優選為 40,000 以上。另外，為了確保適度的流動性，含有酸基的烯烴樹脂的重量平均分子量優選為 150,000 以下。

【0045】 另外，在本案發明中，重量平均分子量（ M_w ）、數量平均分子量（ M_n ）是利用下述條件的凝膠滲透色譜

（gel permeation chromatography，GPC）所測定的值。

【0046】 測定裝置：東曹股份有限公司製造的 HLC-8320GPC

管柱：東曹股份有限公司製造的 TSKgel4000HXL、
TSKgel3000HXL、TSKgel2000HXL、TSKgel1000HXL

檢測器：RI（示差折射計）

資料處理：東曹股份有限公司製造的多工位元
（Multistation）GPC-8020 型號（model）II

測定條件：管柱溫度 40℃

溶劑 四氫呋喃

流速 0.35ml/分鐘

標準：單分散聚苯乙烯

試樣：利用微篩檢程式對以樹脂固體成分換算計為 0.2 質量 % 的四氫呋喃溶液進行過濾而成者（100 μ l）

【0047】 含有酸基的烯烴樹脂優選為結晶性。含有酸基的烯烴樹脂的熔點優選為 50℃ 以上，更優選為 60℃ 以上，進而更優選為 65℃ 以上。另外，含有酸基的烯烴樹脂的熔點優選為 120℃ 以下，更優選為 100℃ 以下，進而更優選為 90℃ 以下。

【0048】 含有酸基的烯烴樹脂的熔點藉由示差掃描量熱分析（differential scanning calorimetry，DSC）來測定。具體而言，以 10℃/min 自降溫結束溫度升溫至升溫結束溫度後，以 10℃/min 冷

卻至降溫結束溫度，在去除熱歷程（thermal history）後之後，再次以 10℃/min 升溫至升溫實現點。將第二次升溫時的峰值溫度設為熔點。另外，降溫結束溫度設定為比結晶化溫度低 50℃ 以上的溫度，升溫結束溫度設定為比熔點溫度高 30℃ 以上的溫度。降溫結束溫度、升溫結束溫度是進行試測定來決定。

【0049】作為此種含有酸基的烯烴樹脂的具體例，可列舉：馬來酸酐改性聚丙烯、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯-馬來酸酐三元共聚物等。作為含有酸基的烯烴樹脂的市售品，可列舉：三菱化學（股）製造的“莫迪奇（MODIC）”系列、三井化學（股）製造的“阿德莫（ADMER）”系列、“尤尼斯托（UNISTOLE）”系列、東洋紡（股）製造的“東洋塔克（TOYO-TAC）”系列、三洋化成（股）製造的“尤麥克斯（UMEX）”系列、日本聚乙烯（股）製造的“萊克斯珀（REXPEARL）EAA”系列、“萊克斯珀（REXPEARL）ET”系列、陶氏·化學（股）製造的“普利莫考（Primacor）”系列、三井杜邦寶理化學製造的“紐克雷爾（NUCREL）”系列、阿科瑪（ARKEMA）製造的“邦定（BONDINE）”系列等。

【0050】作為含有酸基的樹脂，也可使用上述以外的樹脂，例如可列舉旭化成股份有限公司製造的塔弗泰（Tuftec）M 系列、日本科騰聚合物（KratonpolumerJapan）股份有限公司製造的科騰（Kraton）FG 系列等。

【0051】硬化劑（B）包含環氧化合物（B1），所述環氧化合物（B1）

具有在芳香核具有與其他基的鍵結部位的芳香族烴基（a1）與包含醚鍵的烴基（a2）或碳原子數 2～15 的直鏈狀亞烷基（a3）經由縮醛鍵（a4）而鍵結的結構，且具有縮水甘油氧基鍵結於芳香族烴基（a1）的結構。

【0052】 環氧化合物（B1）中的在芳香核具有鍵結部位的芳香族烴基（a1）是芳香族烴化合物中在芳香核上具有與其他結構單元的鍵結部位的烴基。所述芳香族烴基（a1）具體而言可列舉：

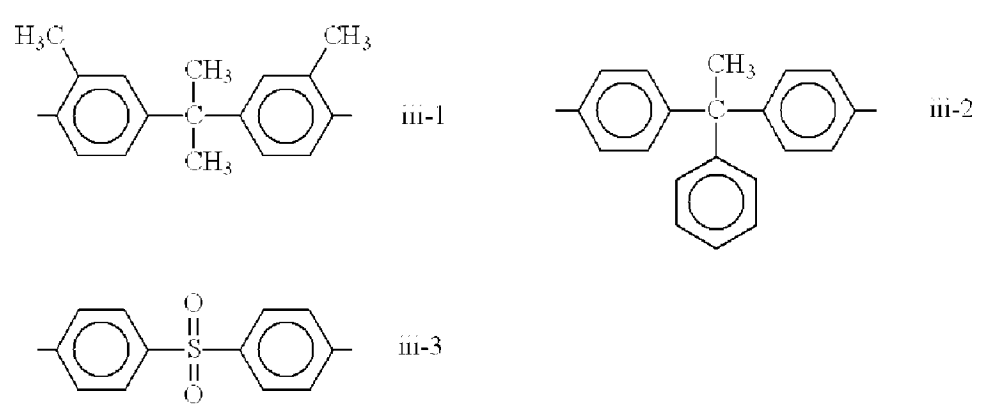
- （i）包含具有僅一個苯環的結構的烴基
- （ii）包含苯環經由單鍵鍵結而成的結構的烴基
- （iii）包含苯環經由脂肪族碳原子鍵結而成的結構的烴基
- （iv）包含苯環經由脂肪族環狀烴基鍵結而成的結構的烴基
- （v）包含多個苯環進行縮合多環化而成的結構的烴基
- （vi）包含苯環經由芳烷基鍵結而成的結構的烴基。

【0053】 （i）的芳香族烴基可列舉在鄰位（o-）、間位（m-）、對位（p-）分別具有鍵結部位的亞苯基。

（ii）的芳香族烴基可列舉 4,4'-聯亞苯基、2,2',6,6'-四甲基-4,4'-聯苯基。

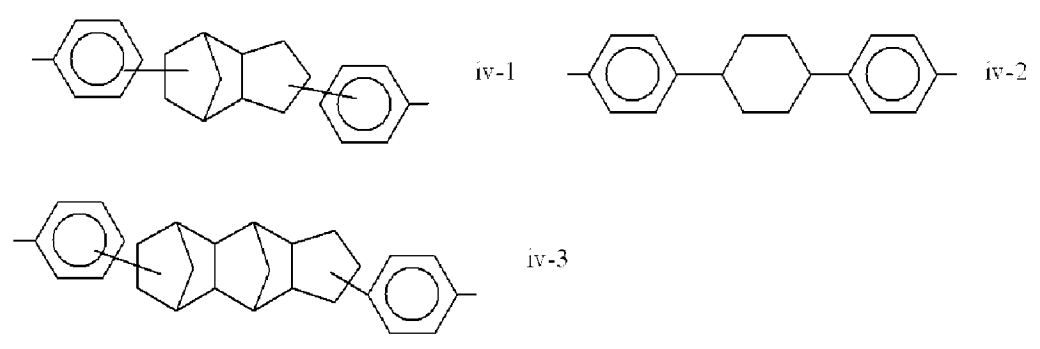
（iii）的芳香族烴基可列舉亞甲基二亞苯基、2,2'-丙烷-二苯基、以及由下述結構式（iii-1）～結構式（iii-3）所表示的基。

【0054】 [化 3]



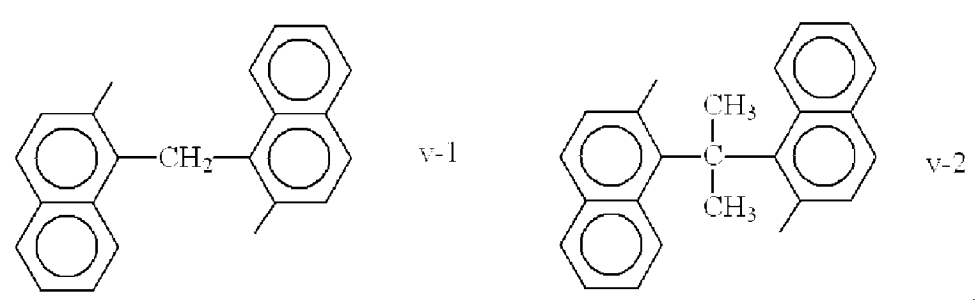
【0055】 (iv) 的芳香族烴基可列舉由下述結構式 (iv-1) ~ 結構式 (iv-3) 所表示的基。另外，下述結構式 (iv-1) 及結構式 (iv-3) 中，脂肪族環狀烴基的鍵結部位為形成環的乙烯或丙烯的任意的二級碳原子。

【0056】 [化 4]



【0057】 (v) 的芳香族烴基可列舉 1,6-萘基、2,7-萘基等萘基、1,4-萘基、1,5-萘基、2,3-萘基、以及由下述結構 (v-1)、結構 (v-2) 所表示的基。

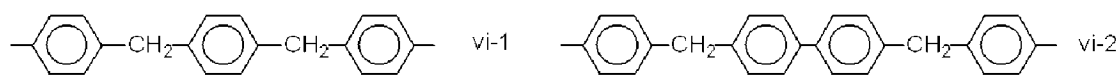
【0058】 [化 5]



【0059】 (vi) 的芳香族烴基可列舉由下述結構 (vi-1)、結構 (vi-2)

所表示的基。

【0060】 [化 6]



【0061】 該些結構中，優選為 (iii) 的芳香族烴基，尤其優選為亞甲基二亞苯基 (methylenediphenylenegroup) 及 2,2-丙烷-二苯基 (2,2-propane-diphenylgroup)。

【0062】 作為包含醚鍵的烴基 (a2)，例如可列舉：利用氧化乙烯的加聚合反應而形成的乙烯氧基乙基、二(乙烯氧基)乙基、三(乙烯氧基)乙基等聚(乙烯氧基)乙基；

利用氧化丙烯的加成聚合反應而形成的丙烯氧基丙基、二(丙烯氧基)丙基、三(丙烯氧基)丙基等聚(丙烯氧基)丙基；

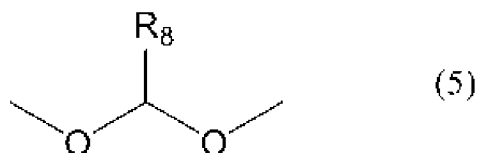
使氧化乙烯與氧化丙烯進行加成共聚合反應而獲得的乙烯氧基與丙烯氧基共存的基 (氧化乙烯氧化丙烯共聚物)；等亞烷基氧基亞烷基等。

【0063】 包含醚鍵的烴基 (a2) 顯示出亞烷基單元的單元數越多，環氧樹脂的柔軟性越高，但越會導致交聯密度的降低的傾向。因此，就該些性能平衡的方面而言，優選為包含醚鍵的烴基 (a2) 中的亞烷基的數量為 2~4。

【0064】 碳原子數 2~15 的直鏈狀亞烷基 (a3) 實質上包含直鏈狀的碳原子鏈。也可以不會對柔軟性帶來影響的程度局部地採用分支結構，但就柔軟性的方面而言，優選為不具有分支的直鏈狀的亞烷基。

【0065】 將在芳香核具有與其他基的鍵結部位的芳香族烴基（a1）與包含醚鍵的烴基（a2）或碳原子數 2～15 的直鏈狀亞烷基（a3）結節的縮醛鍵（a4）由下述式（5）所表示。

【0066】 [化 7]



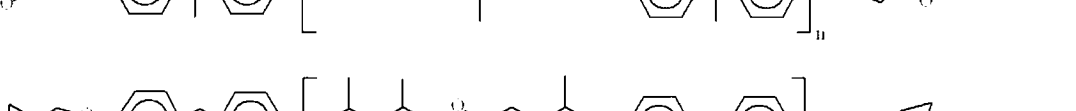
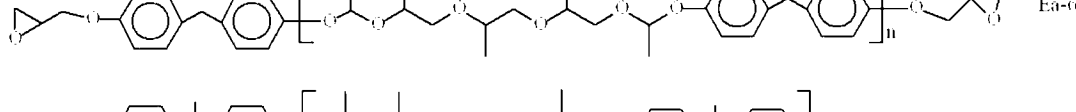
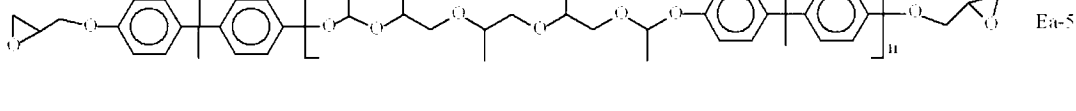
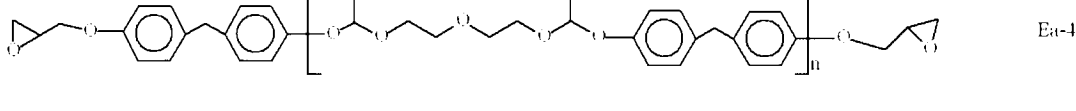
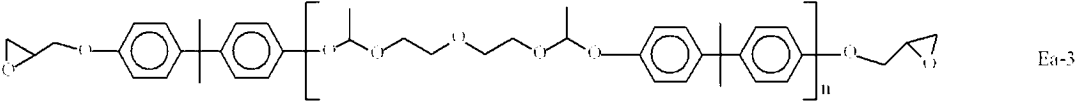
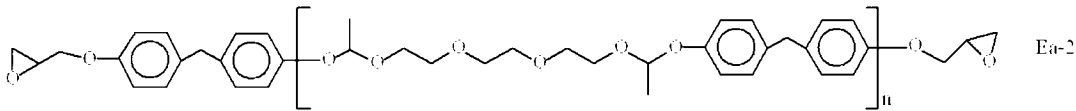
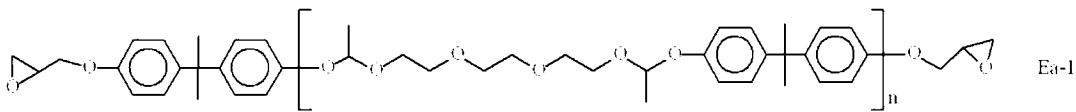
【0067】 在所述式（5）中，R₈選自氫原子、甲基、乙基、丙基、或第三丁基（t-butyl group）中。該些結構中，就該二官能性環氧樹脂自身的製造容易而言，最優選為 R₈為甲基者、即甲基縮醛鍵結（methylacetalbond）。

【0068】 通過使用此種環氧化合物（B1），可提供一種即便在以低溫進行熟化的情況下如烯烴樹脂般的非極性的基材與金屬基材的接著性也優異的接著劑。關於其理由並未確定，但如以下般進行推測。即，環氧化合物（B1）具有源自包含醚鍵的烴基（a2）或碳原子數 2～15 的直鏈狀亞烷基（a3）的結構，因此認為即便在低溫下運動性也優異，容易與含有酸基的樹脂（A）所具有的酸基進行交聯反應，即便在以低溫進行熟化的情況下也顯示出優異的接著性。

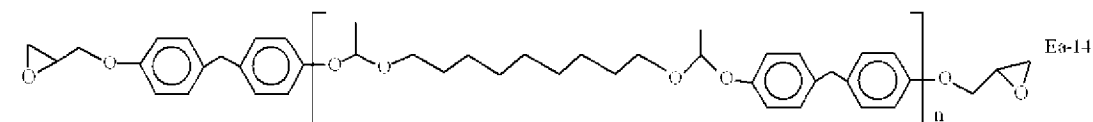
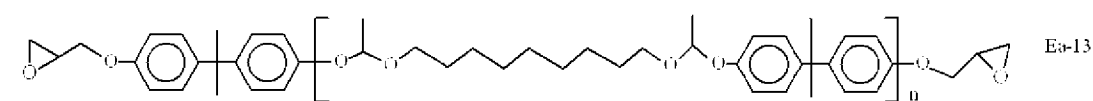
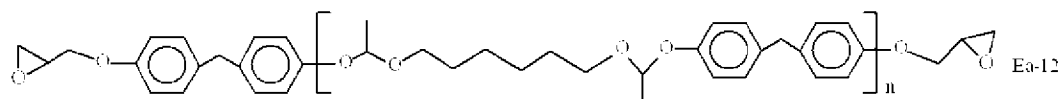
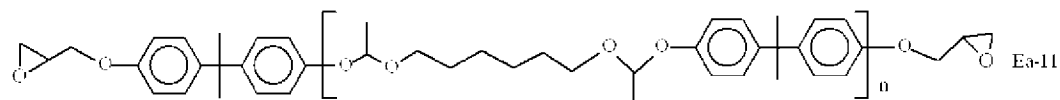
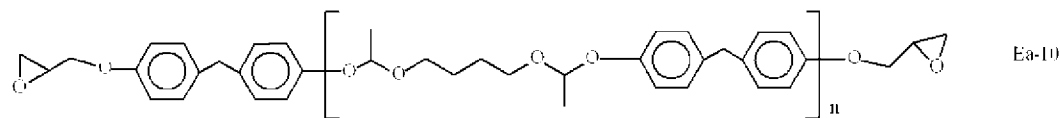
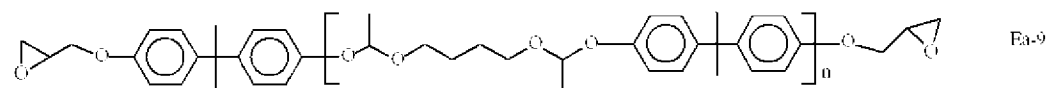
【0069】 此種環氧化合物（B1）的具體的化學結構可列舉所述在芳香核具有與其他基的鍵結部位的芳香族烴基（a1）、包含醚鍵的烴基（a2）或碳原子數為 2 以上且 15 以下的亞烷基（a3）、及縮醛鍵（a4）任意組合而成的化學結構。作為該些的例子，例如可

列舉下述結構式的結構。

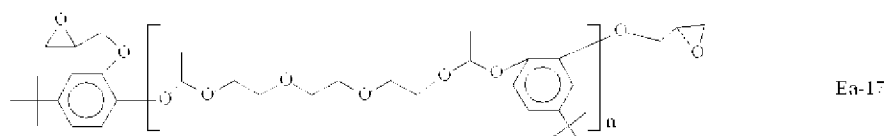
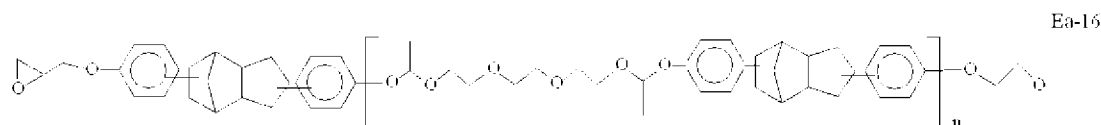
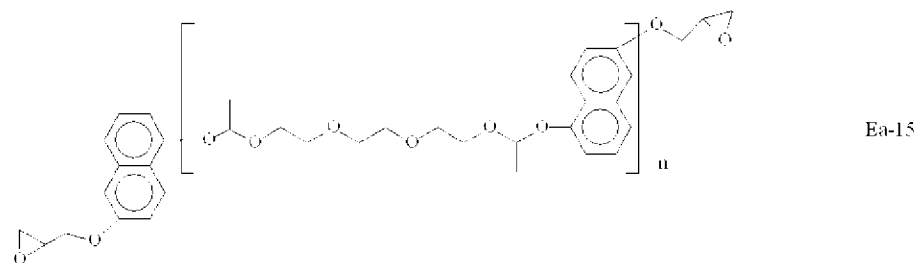
【0070】 [化 8]



【0071】 [化 9]



【0072】 [化 10]

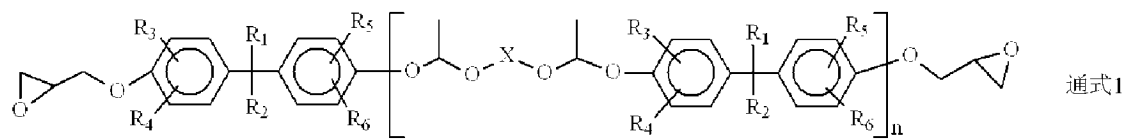


【0073】 在所述各結構式 Ea-1～結構式 Ea-17 中，n 為自然數且其平均值為 1.2～5。另外，由所述各結構式所表示的化合物也可列舉分別在芳香核具有甲基、鹵素原子等作為取代基的樹脂。另外，

在所述結構式 Ea-16 中，脂肪族環狀烴基的鍵結位置為形成環的
 乙烯或丙烯的任意的二級碳原子。

【0074】 該些環氧化合物（B1）中，尤其就硬化塗膜的柔軟性與
 韌性的平衡優異、製成接著劑時接著強度或成型性優異、且耐水
 性也優異的方面而言，優選為由下述通式 1 所表示的化合物。作
 為由下述通式 1 所表示的環氧化合物（B1）的具體例，可列舉由
 上述結構式 Ea-1～結構式 Ea-14 所表示的化合物。

【0075】 [化 11]



【0076】 （所述通式 1 中，R₁ 及 R₂ 分別表示氫原子或甲基，R₃
 ～R₆ 分別表示氫原子、甲基、氯原子、或溴原子；X 表示乙烯氧
 基乙基、二(乙烯氧基)乙基、三(乙烯氧基)乙基、丙烯氧基丙基、
 二(丙烯氧基)丙基、三(丙烯氧基)丙基、或碳原子數 2～15 的亞烷
 基；另外，n 為自然數，且其平均為 1.2～5）

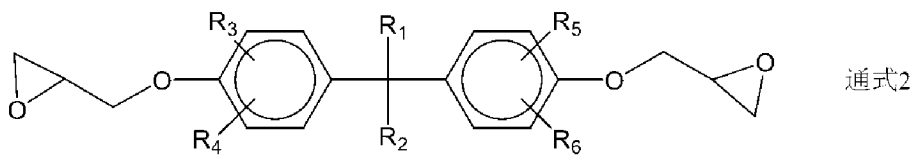
環氧化合物（B1）是使二官能性酚化合物（a1'）、與包含醚
 鍵的烴化合物的二醇（a2'）或碳原子數為 2 以上、15 以下的實質
 上直鏈狀的烴的二醇（a3'）和羰基化合物反應而縮醛化，繼而將
 所獲得的二官能性酚加以縮水甘油醚化而獲得。

或者，環氧化合物（B1）是使二官能性酚化合物（a1'）、與
 包含醚鍵的烴化合物的二乙烯基醚（a2''）或碳原子數為 2 以上、
 15 以下的實質上直鏈狀的烴的二乙烯基醚（a3''）反應，繼而使所

獲得的二官能性酚樹脂與表氯醇而獲得。

【0077】 硬化劑（B）不僅包含環氧化合物（B1），也可包含由下述通式 2 所表示的環氧化合物（B2）。

【0078】 [化 12]



【0079】 （所述通式 2 中， R_1 及 R_2 分別表示氫原子或甲基， $R_3 \sim R_6$ 分別獨立地表示氫原子、甲基、氯原子、或溴原子）

也優選為不僅使用環氧化合物（B1），而且並用環氧化合物（B2）。由此，硬化劑（接著劑）的黏度變低，應用于各種用途時的作業性良好。另外，接著強度變得良好。作為環氧化合物（B2）的具體例，可列舉在所述結構式 Ea-1 或結構式 Ea-2 中 $n=0$ 的化合物。

【0080】 在並用環氧化合物（B1）與環氧化合物（B2）的情況下，環氧化合物（B2）相對於環氧化合物（B1）與環氧化合物（B2）的總量的比例優選為 10 質量%以上、40 質量%以下。

【0081】 環氧化合物（B1）與環氧化合物（B2）的混合物優選為環氧當量為 250g/當量以上、1000g/當量以下，25℃ 下的黏度為 2000mPa·s 以上、150000mPa·s 以下。

【0082】 硬化劑（B）不僅包含環氧化合物（B1），也可包含環氧化合物（B1）、環氧化合物（B2）以外的環氧化合物（B3）。或者，不僅包含環氧化合物（B1）、環氧化合物（B2），也可包含環氧化

合物 (B1)、環氧化合物 (B2) 以外的環氧化合物 (B3)。作為環氧化合物 (B3)，例如可列舉：

乙二醇、丙二醇、己二醇、新戊二醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇、丙三醇、二丙三醇、山梨糖醇、螺二醇或氫化雙酚 A 等脂肪族多元醇的聚縮水甘油醚型環氧樹脂；

雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂等雙酚型環氧樹脂；

作為苯酚酚醛清漆樹脂或甲酚酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚的酚醛清漆型環氧樹脂等芳香族環氧樹脂；

作為雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、雙酚 AD 等的芳香族系多羥基化合物的氧化乙烯或氧化丙烯加成物的多元醇的聚縮水甘油醚；

聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亞甲基二醇等聚醚多元醇的聚縮水甘油醚型環氧樹脂；雙(3,4-環氧環己基甲基)己酸酯、3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧環己基羧酸酯等環狀脂肪族型聚環氧樹脂；

丙烷三羧酸、丁烷四羧酸、己二酸、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸或偏苯三甲酸等多羧酸的聚縮水甘油酯型環氧樹脂；

丁二烯、己二烯、辛二烯、十二烷二烯、環辛二烯、 α -蒎烯或乙烯基環己烯等烴系二烯的雙環氧樹脂；

聚丁二烯或聚異戊二烯等二烯聚合物的環氧樹脂；

四縮水甘油基二氨基二苯基甲烷、三縮水甘油基對氨基苯

酚、四縮水甘油基雙氨基甲基環己烷、二縮水甘油基苯胺、四縮水甘油基間二甲苯二胺等縮水甘油基胺型環氧樹脂；

三嗪、乙內醯脲等含有雜環的環氧樹脂。

該些環氧樹脂可單獨使用，也可組合使用兩種以上。

【0083】 環氧化合物（B3）優選為在一分子中包括兩個以上的環氧基與一個以上的羥基，且重量平均分子量為 3000 以下。

【0084】 在並用環氧化合物（B1）與環氧化合物（B3）的情況下，環氧化合物（B3）相對於環氧化合物（B1）與環氧化合物（B3）的總量的比例以環氧基換算計優選為 10 莫耳%以下。在必需硬化物的柔軟性的情況下，優選為 5 莫耳%以下。

在並用環氧化合物（B1）、環氧化合物（B2）以及環氧化合物（B3）的情況下，環氧化合物（B3）相對於環氧化合物（B1）、環氧化合物（B2）、環氧化合物（B3）的總量的比例以環氧基換算計優選為 10 莫耳%以下。在必需硬化物的柔軟性的情況下，優選為 5 莫耳%以下。

【0085】 環氧化合物（B1）～環氧化合物（B3）優選為在含有酸基的樹脂（A）所含有的羧基與環氧化合物（B1）～環氧化合物（B3）所含有的環氧基的當量比（環氧基/羧基）成為 0.01 以上、10 以下的範圍中使用。由此，可形成耐熱性、接著性優異的接著劑。含有酸基的樹脂（A）所含有的羧基與環氧化合物（B1）～環氧化合物（B3）所含有的環氧基的當量比（環氧基/羧基）更優選為 0.1 以上，且更優選為 5 以下。

【0086】 作為硬化劑（B），可在不損及本發明的效果的範圍內並用環氧樹脂以外的化合物。作為可與環氧樹脂並用的其他硬化劑，可列舉多官能異氰酸酯化合物、含有氮丙啶基的化合物、碳二亞胺、噁唑啉、氨基樹脂等。

【0087】 作為多官能異氰酸酯化合物，可列舉：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、雙(4-異氰酸酯環己基)甲烷、或氫化二苯基甲烷二異氰酸酯等二異氰酸酯及由該些衍生的化合物，即所述二異氰酸酯的異三聚氰酸體、加成體、縮二脲型、脲二酮（uretdione）體、脲基甲酸鹽（allophanate）體、具有異氰酸酯殘基的預聚物（由二異氰酸酯與多元醇獲得的低聚物）、或該些的複合物等。

【0088】 也可將使如上所述的多官能異氰酸酯化合物的一部分異氰酸酯基和與異氰酸酯基具有反應性的化合物反應而獲得的化合物用作硬化劑。作為與異氰酸酯基具有反應性的化合物，可列舉：丁基胺、己基胺、辛基胺、2-乙基己基胺、二丁基胺、乙二胺、苄基胺、苯胺等含有氨基的化合物類；甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、己醇、辛醇、2-乙基己基醇、十二烷基醇、乙二醇、丙二醇、苄基醇、苯酚等含有羥基的化合物類；烯丙基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇縮水甘油醚、環己烷二甲醇二縮水甘油醚等具有環氧基的化合物類；乙酸、丁酸、己酸、辛酸、琥珀酸、己二

酸、癸二酸、鄰苯二甲酸等含有羧酸的化合物等。

【0089】 作為含有氮丙啶基的化合物，例如可列舉：N,N'-六亞甲基-1,6-雙(1-氮丙啶羧基醯胺)、N,N'-二苯基甲烷-4,4'-雙(1-氮丙啶羧基醯胺)、三羥甲基丙烷-三- β -氮丙啶基丙酸酯)、N,N'-甲苯-2,4-雙(1-氮丙啶羧基醯胺)、三乙烯三聚氰胺、三羥甲基丙烷-三- β -(2-甲基氮丙啶)丙酸酯、雙間苯二甲醯基-1-2-甲基氮丙啶、三-1-氮丙啶基氧化膦、三-1-2-甲基氮丙啶氧化膦等。

【0090】 作為碳二亞胺 (carbodiimide)，可列舉：N,N'-二-鄰苯甲醯基碳二亞胺、N,N'-二苯基碳二亞胺、N,N'-二-2,6-二甲基苯基碳二亞胺、N,N'-雙(2,6-二異丙基苯基)碳二亞胺、N,N'-二辛基癸基碳二亞胺、N-甲苯甲醯基-N'-環己基碳二亞胺、N,N'-二-2,2-第三丁基苯基碳二亞胺、N-甲苯甲醯基-N'-苯基碳二亞胺、N,N'-二-對氨基苯基碳二亞胺、N,N'-二-對羥基苯基碳二亞胺、N,N'-二-環己基碳二亞胺、N,N'-二-對甲苯甲醯基碳二亞胺等。

【0091】 作為噁唑啉 (oxazoline)，可列舉：2-噁唑啉、2-甲基-2-噁唑啉、2-苯基-2-噁唑啉、2,5-二甲基-2-噁唑啉、2,4-二苯基-2-噁唑啉等單噁唑啉化合物，2,2'-(1,3-亞苯基)-雙(2-噁唑啉)、2,2'-(1,2-亞乙基)-雙(2-噁唑啉)、2,2'-(1,4-亞丁基)-雙(2-噁唑啉)、2,2'-(1,4-亞苯基)-雙(2-噁唑啉)等。

【0092】 作為氨基 (amino) 樹脂，可列舉：三聚氰胺樹脂、苯並胍胺樹脂、脲樹脂等。

【0093】 本發明的接著劑不僅可包含含有酸基的樹脂 (A)、硬化

劑 (B)，視需要還可使用黏著賦予劑、塑化劑、熱塑性彈性體、反應性彈性體、磷酸化合物、矽烷偶合劑、酸酐、接著促進劑等各種添加劑。該些添加劑的含量在不損及本發明的接著劑的功能的範圍內適當調整即可。

【0094】 作為此處可使用的黏著賦予劑，例如可列舉：松香系或松香酯系黏著賦予劑、萜烯系或萜烯酚系黏著劑、飽和烴樹脂、香豆素系黏著賦予劑、香豆素茛系黏著賦予劑、苯乙烯樹脂系黏著賦予劑、二甲苯樹脂系黏著賦予劑、酚樹脂系黏著賦予劑、石油樹脂系黏著賦予劑等。該些分別可單獨使用，也可並用兩種以上。

【0095】 作為塑化劑，可列舉聚異戊二烯、聚丁烯、加工油等，作為熱塑性彈性體，可列舉苯乙烯·丁二烯共聚物 (SBS)、苯乙烯·丁二烯共聚的氫化物 (SEBS)、苯乙烯·丁二烯·丁烯·苯乙烯共聚物 (SBBS)、苯乙烯·異戊二烯共聚的氫化物 (SEPS)、苯乙烯嵌段共聚物 (TPS)、烯烴系彈性體 (TPO) 等，反應性彈性體可列舉對該些彈性體進行酸改性而成的彈性體。

【0096】 作為磷酸化合物，例如可列舉：次磷酸、亞磷酸、正磷酸、低磷酸等磷酸類，例如偏磷酸、焦磷酸、三聚磷酸、多磷酸、過磷酸等縮合磷酸類，例如正磷酸單甲酯、正磷酸單乙酯、正磷酸單丙酯、正磷酸單丁酯、正磷酸單-2-乙基己酯、正磷酸單苯酯、亞磷酸單甲酯、亞磷酸單乙酯、亞磷酸單丙酯、亞磷酸單丁酯、亞磷酸單-2-乙基己酯、亞磷酸單苯酯、正磷酸二-2-乙基己酯、正

磷酸二苯基亞磷酸二甲酯、亞磷酸二乙酯、亞磷酸二丙酯、亞磷酸二丁酯、亞磷酸二-2-乙基己酯、亞磷酸二苯酯等單酯、二酯化物，源自縮合磷酸與醇類的單酯、二酯化物，例如在所述磷酸類中加成例如氧化乙烯、氧化丙烯等環氧化合物而成的化合物，例如在脂肪族或芳香族的二縮水甘油醚中加成所述磷酸類而獲得的環氧磷酸酯類等。

【0097】 作為矽烷偶合劑，例如可列舉： γ -氨基丙基三乙氧基矽烷、 γ -氨基丙基三甲氧基矽烷、N- β (氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基矽烷、N- β (氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲基二甲氧基矽烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基矽烷等氨基矽烷； β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷等環氧基矽烷；乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等乙烯基矽烷；六甲基二矽氮烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷等。

【0098】 作為酸酐，可列舉環狀脂肪族酸酐、芳香族酸酐、不飽和羧酸酐等，可使用一種或組合使用兩種以上。更具體而言，例如可列舉：鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、二苯基酮四羧酸酐、十二烷基琥珀酸酐、聚己二酸酐、聚壬二酸酐、聚癸二酸酐、聚(乙基十八烷二酸)酐、聚(苯基十六烷二酸)酐、四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基內次甲基四氫鄰苯二甲酸酐

(MHAC)、三烷基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基環己烯二羧酸酐、甲基環己烯四羧酸酐、乙二醇雙偏苯三甲酸酯二酐、海特酸酐

(HETanhydride)、納迪克酸酐(nadicanhydride)、甲基納迪克酸酐、5-(2,5-二氧代四氫-3-呋喃基)-3-甲基-3-環己烷-1,2-二羧酸酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫-1-萘琥珀酸二酐、1-甲基-二羧基-1,2,3,4-四氫-1-萘琥珀酸二酐等。

【0099】另外，作為酸酐，可使用利用二醇對所述化合物進行改性而成的酸酐。作為可用於改性的二醇，可列舉：乙二醇、丙二醇、新戊基二醇等烷二醇類；聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基醚二醇等聚醚二醇類等。進而，也可使用該些中的兩種以上的二醇及/或聚醚二醇的共聚聚醚二醇。

【0100】相對於含有酸基的樹脂(A) 100 質量份，酸酐的調配量優選為 0.05 質量份以上，更優選為 0.8 質量份以上。另外，相對於含有酸基的樹脂(A) 100 質量份，酸酐的調配量優選為 10 質量份以下，更優選為 8 質量份以下。由此，接著劑與金屬的密接性提升，可製成初始接著強度與熱封後的接著強度優異的接著劑。

【0101】作為接著促進劑，可列舉：2-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑系化合物、三乙基胺、三乙二胺、N'-甲基-N-(2-二甲基氨基乙基)吡啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯(DBU)、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-壬烯、6-二丁基氨基-1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯等三級胺類及利用苯酚、辛基酸、四級化

四苯基硼酸鹽等將該些三級胺類製成胺鹽而成的化合物，三烯丙基銻六氟銻酸酯、二烯丙基碘六氟銻酸酯等陽離子催化劑，三丁基膦、甲基二苯基膦、三苯基膦、三(4-甲基苯基)膦、三(4-丁基苯基)膦、二苯基膦、苯基膦等有機膦化合物等。該些可單獨使用，也可並用兩種以上。

【0102】 本發明的接著劑不僅調配所述各成分，而且還調配有機溶劑，由此，可確保流動性並顯現出合適的塗敷性。作為此種有機溶劑，只要可通過接著劑塗敷時的乾燥步驟中的加熱而揮發並去除，則並無特別限定，例如可列舉：甲苯、二甲苯等芳香族系有機溶劑；正己烷、正庚烷等脂肪族系有機溶劑；環己烷、甲基環己烷等脂環族系有機溶劑；三氯乙烯、二氯乙烯、氯苯、氯仿等鹵素系有機溶劑；甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑；乙醇、甲醇、正丙醇、2-丙醇（異丙醇）、丁醇、己醇等醇系溶劑；二異丙基醚、丁基溶纖劑、四氫呋喃、二噁烷、丁基卡必醇等醚系溶劑；二乙二醇單甲基醚、三乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚等二醇醚系溶劑；乙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯等二醇酯系溶劑等，該些可單獨使用，也可並用兩種以上。

【0103】 在使用有機溶劑的情況下，可在將含有酸基的樹脂（A）與硬化劑（B）混合後調配有機溶劑，也可使用預先將含有酸基的樹脂（A）與硬化劑（B）的至少一者溶解於有機溶劑中而成者來

製備接著劑。

【0104】 接著劑總量 100 質量份中，有機溶劑的調配量優選為有機溶劑成分為 50 質量份以上，更優選為 60 質量份以上。另外，優選為 90 質量份以下，更優選為 85 質量份以下。

【0105】 可通過將所述各成分混合來製備本發明的接著劑。此時，各成分可同時混合而製成接著劑，但就接著劑的穩定性、作業性優異而言，優選為製成二液型的接著劑，所述二液型的接著劑是預先混合硬化劑（B）以外的成分來製備預混合物

（premixture），並在接著劑的使用時混合硬化劑（B）。

【0106】 本發明的接著劑即便在以低溫進行熟化的情況下，如烯烴樹脂般的非極性的基材與金屬基材的接著性也優異。另外，因本發明的接著劑即便在進行低溫熟化的情況下，如烯烴樹脂般的非極性的基材與金屬基材的接著性也優異，所以適合於利用乾式層疊法的層疊體的製造方法，但例如也可在利用擠出層疊法的層疊體的製造中用作底漆（primer）。

【0107】 <層疊體>

本發明的層疊體包含第一基材、第二基材、以及配置於第一基材與第二基材之間，將第一基材與第二基材貼合的接著層。接著層為所述接著劑的硬化塗膜。也可不僅包含第一基材、第二基材，而且還包含其他基材。將第一基材與其他基材、第二基材與其他基材貼合的接著層可為本發明的接著劑的硬化塗膜，也可不為本發明的接著劑的硬化塗膜。

【0108】 作為第一基材、第二基材、其他基材，例如可使用紙；由烯烴系樹脂、丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS 樹脂）、聚氯乙烯系樹脂、氟系樹脂、聚(甲基)丙烯酸系樹脂、碳酸酯系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚苯醚系樹脂、聚苯硫醚系樹脂或聚酯系樹脂獲得的合成樹脂膜；銅箔、鋁箔之類的金屬箔等。

【0109】 本發明的接著劑對烯烴樹脂般的非極性的基材與金屬基材的接著性優異，因此優選為第一基材與第二基材中的一者為非極性的基材，另一者為金屬基材，但並不限定於此。

【0110】 本發明的層疊體例如可通過在第一基材與第二基材的其中一者塗布本發明的接著劑，繼而層疊另一者，並使接著劑硬化的所謂乾式層疊（drylamine）法而獲得。優選為在塗布接著劑後至對第一基材與第二基材進行層疊之間設置乾燥步驟。

作為接著劑的塗敷方式，可使用凹版塗布機方式、微凹版塗布機方式、反向塗布機方式、棒塗布機方式、輥塗布機方式、模塗布機方式等。接著劑的塗布量優選以乾燥後的塗布重量成為 $0.5\text{g/m}^2 \sim 20.0\text{g/m}^2$ 的方式來調整。若低於 0.5g/m^2 ，則連續均勻塗布性容易降低，若超過 20.0g/m^2 ，則塗布後的溶劑脫離性也降低，容易產生作業性的降低或殘留溶劑的問題。

【0111】 對第一基材與第二基材進行層疊時的層疊輥的溫度優選為 $25^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ ，壓力優選為 $3\text{kg/cm}^2 \sim 300\text{kg/cm}^2$ 。

優選為在將第一基材與第二基材貼合後設置熟化步驟。熟化條件優選為 $25^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、12 小時 $\sim$ 240 小時。

【0112】 作為含有酸基的樹脂的硬化劑，例如與使用異氰酸酯化合物的情況相比，在使用環氧化合物的情況下，有更不易利用低溫下的熟化來發揮接著劑的特性的傾向，但在使用本發明的接著劑的情況下，即便熟化溫度為 50℃ 以下，也可獲得初期接著強度、耐電解液性優異的層疊體。若熟化溫度為 50℃ 以上，接著強度、耐電解液性當然也優異。另外，為了使本發明的接著強度、耐電解液性更可靠，熟化溫度更優選為 40℃ 以上。

【0113】 或者，本發明的層疊體可通過在第一基材與第二基材的其中一者塗布本發明的接著劑來作為仲介塗敷劑，繼而利用擠出層疊法層疊另一者而獲得。例如，在第一基材為聚烯烴膜、第二基材為金屬箔的情況下，在第二基材塗布本發明的接著劑作為仲介塗敷劑後，利用擠出層疊法層疊第一基材。優選為在塗布接著劑後至利用擠出層疊法層疊第一基材之間設置乾燥步驟。接著劑的塗敷方式並無特別限定，可列舉凹版輥方式。在接著劑的未層疊面，當利用擠出層疊來層疊另一基材時，利用橡膠輥與冷卻輥進行夾壓，由此獲得層疊體。

【0114】 <電池用包裝材>

作為一例，本發明的電池用包裝材包含第一基材、第二基材、第三基材、將第一基材與第二基材貼合的第一接著層、以及將第二基材與第三基材貼合的第二接著層。第一基材為聚烯烴膜，第二基材為金屬箔。第三基材為尼龍、聚酯等樹脂膜。第一接著層為本發明的接著劑的硬化塗膜。第二接著層可為本發明的

接著劑的硬化塗膜，也可不為本發明的接著劑的硬化塗膜。在第三基材的設置有第二接著層的相反側，可進一步經由接著層或不經由接著層而配置其他基材，也可設置塗敷層。也可不設置其他基材或塗敷層。

【0115】 作為聚烯烴膜，自以前以來公知的烯烴樹脂中適當選擇即可。例如可使用聚乙烯、聚丙烯、乙烯丙烯共聚物等，但並無特別限定。優選為無延伸膜。聚烯烴膜的膜厚並無特別限定，優選為 $10\ \mu\text{m}$ 以上，更優選為 $20\ \mu\text{m}$ 以上，進而優選為 $25\ \mu\text{m}$ 以上。另外，優選為 $100\ \mu\text{m}$ 以下，更優選為 $95\ \mu\text{m}$ 以下，進而優選為 $90\ \mu\text{m}$ 以下。

當製造後述的電池時，第一基材作為對本發明的電池用包裝材彼此進行熱封而貼合時的密封劑（sealant）層發揮功能。

【0116】 作為金屬箔，可列舉鋁、銅、鎳等。該些金屬箔也可施以噴砂處理、研磨處理、脫脂處理、熟化處理、利用防銹劑浸漬或噴霧的表面處理、三價鉻化學合成處理、磷酸鹽化學合成處理、硫化物化學合成處理、陽極氧化被膜形成、氟樹脂塗敷等表面處理。該些中，就施以三價鉻化學合成處理而得者的密接性保持性能（耐環境劣化性）、防腐蝕性優異的方面而言優選。另外，就防止腐蝕的觀點而言，該金屬膜的厚度優選為 $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 的範圍。

【0117】 作為可用作第三基材的樹脂膜，可列舉聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、環氧樹脂、丙烯酸樹脂、氟樹脂、聚氨基甲酸酯樹脂、

矽樹脂、酚樹脂、及該些的混合物或共聚物等的樹脂膜。該些中，可優選地列舉聚酯樹脂、聚醯胺樹脂，可更優選地列舉雙軸延伸聚酯樹脂、雙軸延伸聚醯胺樹脂。作為聚酯樹脂，具體而言可列舉：聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯、共聚聚酯、聚碳酸酯等。另外，作為聚醯胺樹脂，具體而言可列舉：尼龍 6、尼龍 6,6、尼龍 6 與尼龍 6,6 的共聚物、尼龍 6,10、聚己二醯間二甲苯（MXD6）等。

【0118】塗敷層例如可利用聚偏二氯乙烯、聚酯樹脂、氨基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、環氧樹脂等形成。優選為利用二液硬化型樹脂形成。作為形成塗敷層的二液硬化型樹脂，例如可列舉二液硬化型氨基甲酸酯樹脂、二液硬化型聚酯樹脂、二液硬化型環氧樹脂等。另外，也可在塗敷層中調配消光劑。

【0119】作為消光劑，例如可列舉粒徑為 $0.5\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ 左右的微粒子。關於消光劑的材質並無特別限制，例如可列舉金屬、金屬氧化物、無機物、有機物等。另外，關於消光劑的形狀也無特別限制，例如可列舉球狀、纖維狀、板狀、不定形、氣球狀等。作為消光劑，具體而言可列舉：滑石、氧化矽、石墨、高嶺土、蒙脫石（montmorillonite）、合成雲母、水滑石、矽膠、沸石、氫氧化鋁、氫氧化鎂、氧化鋅、氧化鎂、氧化鋁、氧化釹、氧化銻、氧化鈦、氧化銻、硫酸鈣、硫酸鋇、碳酸鈣、矽酸鈣、碳酸鋰、苯甲酸鈣、草酸鈣、硬脂酸鎂、碳黑、碳納米管類、高熔點尼龍、交聯丙烯酸、交聯苯乙烯、交聯聚乙烯、苯並胍胺、金、鋁、銅、

鎳等。該些消光劑可單獨使用一種，另外也可組合使用兩種以上。該些消光劑中，就分散穩定性或成本等觀點而言，可優選地列舉氧化矽、硫酸鋇、氧化鈦。另外，對於消光劑，也可預先對表面施以絕緣處理、高分散性處理等各種表面處理。

【0120】 當製成電池時，對此種層疊體以作為第一基材的聚烯烴膜比第三基材更靠內側的方式進行成型，從而形成本發明的二次電池包裝材。成型方法並無特別限制，作為一例，可列舉如下方法。

【0121】 ・加熱壓空成型法：將電池用包裝材夾入被供給有高溫、高壓的空氣的具有孔的下模具與具有袋形狀的凹部的上模具，一邊加以加熱軟化，一邊供給空氣來形成凹部的方法。

・預熱器平板式壓空成型法：將電池用包裝材加熱軟化後，夾入被供給有高壓的空氣的具有孔的下模具與具有袋形狀的凹部的上模具，並供給空氣來形成凹部的方法。

・鼓式真空成型法：利用加熱鼓將電池用包裝材局部地加熱軟化後，真空抽吸至具有袋形狀的凹部的鼓的該凹部，以成型出凹部的方法。

・針（pin）成型法：將底材片加熱軟化後，利用袋形狀的凹凸金屬模具進行壓接的方法。

・預熱器模塞輔助壓空成型法：將電池用包裝材加熱軟化後，夾入被供給有高壓的空氣的具有孔的下模具與具有袋形狀的凹部的上模具，並供給空氣來形成凹部的方法，且當成型時使凸

形的模塞上升及下降來輔助成型。

【0122】 作為加熱真空成型法的預熱器模塞輔助壓空成型法因成型後的底材的壁厚均勻而優選。

如上所述而獲得的本發明的電池用包裝材可適宜地用作對正極、負極、電解質等電池元件進行密封並收容的電池用容器。

【0123】 <電池>

本發明的電池通過利用本發明的電池用包裝材，對包括正極、負極、及電解質的電池元件在分別連接於所述正極及負極的金屬端子突出至外側的狀態下，以在電池元件的周緣能夠形成凸緣部（密封劑層彼此接觸的區域）的方式進行包覆，並對所述凸緣部的密封劑層彼此進行熱封而加以密封來獲得。

【0124】 作為使用本發明的電池用包裝材而獲得的電池，可為一次電池、二次電池的任一種，優選為二次電池。二次電池並無特別限制，例如可列舉鋰離子電池、鋰離子聚合物電池、鉛蓄電池、鎳·氫蓄電池、鎳·鎘蓄電池、鎳·鐵蓄電池、鎳·鋅蓄電池、氧化銀·鋅蓄電池、金屬空氣電池、多價陽離子電池、電容器

（condenser）、電容器（capacitor）等。該些二次電池中，作為本發明的電池用包裝材的適宜的適用對象，可列舉鋰離子電池及鋰離子聚合物電池。

【0125】 [實施例]

以下，利用實施例與比較例對本發明進行說明，但本發明並不限定於此。只要無特別記載，則調配組成以及其他數值為質

量基準。

【0126】 <含有酸基的樹脂清漆的製備>

(製備例 1) 清漆 1 的製備

將丙烯/1-丁烯共聚物 300g 及甲苯 1L 在氮氣環境下升溫至 145℃，使丙烯/1-丁烯共聚物溶解於甲苯中。進而一邊攪拌一邊歷時 4 小時在系統中供給馬來酸酐 38g、二-第三丁基過氧化物 16g，繼而在 145℃ 下攪拌 2 小時。冷卻後，投入大量丙酮，使馬來酸酐改性丙烯/1-丁烯共聚物 (1) 沉澱並進行過濾，利用丙酮清洗後，進行真空乾燥而獲得白色的固體。將所獲得的固體 20 份、甲基環己烷 72 份、乙酸乙酯 7 份、異丙醇 (isopropylalcohol, IPA) 1 份充分攪拌，獲得不揮發成分為 20.0% 的溶液即清漆 1。

【0127】 (製備例 2) 清漆 2 的製備

將 GMP7550E (酸改性烯烴樹脂，樂天化學 (LotteChemical) 公司製造) 16 份、奧蘭 (AUOREN) 350S (酸改性烯烴樹脂，日本制紙製造) 4 份、甲基環己烷 72 份、乙酸乙酯 5 份、異丙醇 (IPA) 3 份充分攪拌，製備不揮發成分為 20.5% 的溶液即清漆 2。

【0128】 (製備例 3) 清漆 3 的製備

將聚(乙烯-co-丙烯酸)丙烯酸 (Poly(ethylene-co-acrylicacid)acrylicacid) 20wt.% (聚乙烯/丙烯酸共聚物，奧德里奇 (Aldrich) 公司製造) 20 份、甲苯 72 份、異丙醇 (IPA) 8 份充分攪拌，獲得不揮發成分為 19.9% 的清漆 3。

【0129】 (製備例 4) 清漆 4 的製備

在包括攪拌裝置、溫度計、冷卻管、滴加漏斗及氮氣導入管的反應裝置中加入甲苯 120g，在氮氣流下歷時約 1 小時使系統內溫度升溫至 100℃ 後，保溫 1 小時。繼而，自預先添加有包含苯乙烯 117g、丙烯酸 12.6g、甲基丙烯酸月桂酯 50.4g、帕布吉（Perbutyl）O（過氧化乙基己酸叔丁酯，日產化學股份有限公司製造）3.6g 的混合液的滴加漏斗，在氮氣流下歷時約 4 小時滴加混合液，在 100℃ 下攪拌 6 小時。冷卻後加入甲苯 90g，獲得不揮發成分為 46.8% 的含有酸基的丙烯酸酯樹脂溶液即清漆 4。

【0130】（製備例 5）清漆 5 的製備

在包括攪拌裝置、冷卻管、滴加漏斗及氮氣導入管的反應裝置中加入甲苯 50mL，將氮氣起泡（bubbling）30 分鐘來對系統內進行置換。將氮導入口自液面提起而變更為流動後，浸漬于浴溫 135℃ 的油浴中，開始攪拌。在系統內到達一定溫度後，歷時 1 小時滴加將甲基丙烯酸環己酯 38.20g、甲基丙烯酸異冰片酯 8.65g、丙烯酸 3.20g、2,2'-偶氮雙異丁腈 118mg 的 5mL 甲苯溶液該四種混合而成的溶液。在氮氣流動下，保持浴溫而攪拌 4 小時後，進而滴加 2,2'-偶氮雙異丁腈 118mg 的 5mL 甲苯溶液，再次保持浴溫而攪拌 4 小時。冷卻至室溫後，將所獲得的略呈白色混濁的均勻的溶液投入至約 1.2L 的甲醇中，進行沉澱。利用甲醇將該沉澱物清洗 3 次，繼而在 40℃ 下減壓乾燥一晚，獲得 48g 的白色的固體。將所獲得的白色固體溶解於甲苯中，獲得不揮發成分為 30.0% 的含有酸基的丙烯酸酯樹脂溶液即清漆 5。

【0131】（製備例 6）清漆 6 的製備

在包括攪拌裝置、溫度計、冷卻管、滴加漏斗及氮氣導入管的反應裝置中添加 2,2-二羥甲基丙酸（DMPA）90 份、甲基乙基酮 54 份、四氫呋喃 81 份，在氮氣流下進行攪拌。繼而，添加塔克耐德（Takenate）500（二甲苯二異氰酸酯，三井化學公司製造）56 份，升溫至 60℃。攪拌 1 小時後，將溫度降至 40℃，然後進一步加入塔克耐德（Takenate）56 份，再次升溫至 60℃。繼續進行反應直至利用紅外光譜法而確認異氰酸酯基消失。繼而，加入作為稀釋溶劑的甲醇 148 份，獲得含有羧基的氨基甲酸酯樹脂的 50% 溶液即清漆 6。

【0132】（製備例 7）清漆 7 的製備

將希蠟（Hi-wax）NL100（烯烴樹脂，三井化學公司製造）20 份、甲苯 80 份充分攪拌，獲得不揮發成分為 20.1% 的溶液即清漆 7。

【0133】 測定清漆 1-清漆 7 的固體成分酸價並匯總於表 1 中。再者，含有酸基的烯烴樹脂的酸價是利用刪除使用傅裡葉變換紅外光譜（FourierTranslationInfraredSpectroscopy）的方法進行測定。含有酸基的丙烯酸樹脂、含有酸基的氨基甲酸酯樹脂的酸價是利用所述根據氫氧化鉀醇溶液的滴加量而算出的方法來測定。

【0134】 [表 1]

	樹脂種類	製品名	酸價 (mgKOH/g)
清漆 1	含有酸基的聚烯烴樹脂	-	22.4
清漆 2	含有酸基的聚烯烴樹脂	GMP7550E	29.4
		奧蘭 (AUOREN) 350S	41
清漆 3	含有酸基的聚烯烴樹脂	聚(乙 烯-co-丙 烯酸) (Poly(ethylene-co-acrylic acid))	158.8
清漆 4	含有酸基的丙烯酸酯樹脂	-	56.1
清漆 5	含有酸基的丙烯酸酯樹脂	-	135
清漆 6	含有酸基的聚氨基甲酸酯樹脂	-	180
清漆 7	聚烯烴樹脂	希蠟 (Hi-wax) NL100	0

【0135】 <環氧化合物的合成>

(合成例 1)

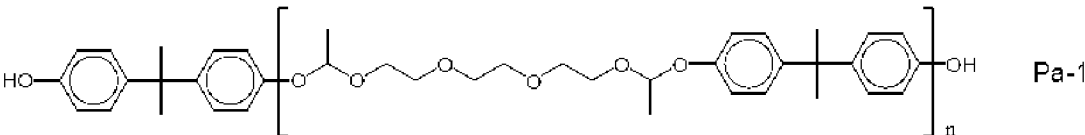
(改性多元酚類 (ph-1a) 的合成)

在安裝有溫度計、攪拌機的燒瓶中添加 228g 的雙酚 A(1.00 莫耳) 與 172g (0.85 莫耳) 的三乙二醇二乙 烯基醚 (ISP 公司製造 : 商品名拉皮庫爾 (Rapi-Cure) DVE-3) , 花費 1 小時升溫至 120℃ 後 , 進而在 120℃ 下反應 6 小時 , 獲得 400g 的透明半固體的改性多元酚類 (ph-1a) 。

根據核磁共振 (nuclearmagneticresonance , NMR) 光譜 (13C) 、 以及根據質譜中獲得了相當於 n=1 、 n=2 的理論結構的 M+=658 、 M+=1088 的峰值 , 確認到所獲得的改性多元酚類 (ph-1a)

具有由下述結構式 Pa-1 所表示的結構。改性多元酚類 (ph-1a) 的
 經基當量為 364g/eq.，黏度為 40mPa·s (150℃，ICI 黏度計)，根
 據經基當量而算出的下述結構式 Pa-1 中的 n 的平均值在 $n \geq 1$ 的
 成分中為 3.21，且在 $n \geq 0$ 的成分中為 1.16。

【0136】 [化 13]



【0137】（環氧樹脂（ep-1a）的合成）

在安裝有溫度計、滴加漏斗、冷卻管、攪拌機的燒瓶中添加所獲得的改性多元酚類 (ph-1a) 400g (羥基當量為 364g/eq.)、表氯醇 925g (10 莫耳)、正丁醇 185g 並使其溶解。其後，一邊實施氮氣吹除，一邊升溫至 65℃ 後，減壓至共沸的壓力，且歷時 5 小時滴加 49% 氫氧化鈉水溶液 122g (1.5 莫耳)。在滴加結束後持續攪拌 0.5 小時。其間，利用迪恩-斯達克分離器 (Dean-Starktrap) 將共沸時蒸餾出的餾出份分離，去除水層，將有機層返回至反應系統內進行反應。其後，對未反應的表氯醇進行減壓蒸餾將其蒸餾去除。在所獲得的粗製環氧樹脂中加入甲基異丁基酮 1000g 與正丁醇 100g 並使其溶解，進而，在該溶液中添加 10% 氫氧化鈉水溶液 20g 並在 80℃ 下反應 2 小時後，利用 300g 的水反復水洗 3 次直至清洗液的 PH 為中性。繼而，通過共沸而將系統內脫水，經過精密過濾後在減壓下將溶劑蒸餾去除，獲得透明液體的環氧樹脂 (ep-1a) 457g。根據 NMR 光譜 (^{13}C)、以及根據質譜中獲得

了相當於 $n=1$ 、 $n=2$ 的理論結構的 $M_n=770$ 、 $M_n=1200$ 的峰值，確認到環氧樹脂 (ep-1a) 含有由所述結構式 Ea-1 所表示的結構的環氧樹脂。

【0138】 所獲得的環氧樹脂 (ep-1a) 是所述結構式 Ea-1 中 $n=0$ 的化合物、與 $n=1$ 以上的化合物的混合物，且利用 GPC 進行確認的結果為該混合物中以 20 質量%的比例含有 $n=0$ 的化合物。另外，該環氧樹脂 (ep-1a) 的環氧當量為 462g/eq.，黏度為 12000mPa·s (25℃，凱能芬氏 (Cannon-Fenske) 法)，根據環氧當量而算出的所述結構式 Ea-1 中的 n 的平均值在 $n \geq 1$ 的成分中為 2.97，且在 $n \geq 0$ 的成分中為 1.35。

【0139】 (合成例 2)

(改性多元酚類 (ph-2a) 的合成)

除將三乙二醇二乙烯基醚 (DVE-3) 的量變更為 101g 以外，以與合成例 1 的改性多元酚類 (ph-1a) 的合成相同的方式獲得改性多元酚類 (ph-2a)。該改性多元酚類 (ph-2a) 的羥基當量為 262g/eq.，黏度為 60mPa·s (150℃，ICI 黏度計)，根據羥基當量而算出的下述結構式 Pa-1 中的 n 的平均值在 $n \geq 1$ 的成分中為 2.21，且在 $n \geq 0$ 的成分中為 0.69。

【0140】 (環氧樹脂 (ep-2a) 的合成)

除將原料的改性多元酚類由 (ph-1a) 變更為 (ph-2a) 的 329g 以外，以與合成例 1 的環氧樹脂 (ep-1a) 的合成相同的方式獲得環氧樹脂 (ep-2a) 395g。所獲得的環氧樹脂 (ep-2a) 是所述

結構式 Ea-1 中 $n=0$ 的化合物、與 $n=1$ 以上的化合物的混合物，且利用 GPC 進行確認的結果為該混合物中以 30 質量%的比例含有 $n=0$ 的化合物。該環氧樹脂 (ep-2a) 的環氧當量為 350g/eq.，黏度為 90000mPa·s (25℃，E 型黏度計，根據環氧當量而算出的所述結構式 Ea-1 中的 n 的平均值在 $n \geq 1$ 的成分中為 2.18，且在 $n \geq 0$ 的成分中為 0.84。

【0141】 <接著劑的製備>

(實施例 1)

將 100 份的清漆 1、0.5 份的環氧化合物 (ep-1a)、0.03 份的庫爾澤路 (Curezol) 2E4MZ (咪唑系硬化劑，四國化成工業公司製造，不揮發成分為 100%)、0.01 份的三苯基磷、3 份的乙酸乙酯、2 份的異丙醇充分攪拌，製備不揮發成分為 20%的實施例 1 的接著劑。

【0142】 利用棒塗機將實施例 1 的接著劑 1 以 4g/m² (乾式) 塗布於鋁箔 (1N30，東洋鋁公司製造，膜厚 30 μ m)，以 80℃ 乾燥 1 分鐘後，在 100℃ 下與無延伸聚丙烯膜 (ET-20，岡本 (Okamoto) 股份有限公司製造，膜厚 40 μ m) 貼合。其後，在 50℃ 下熟化 5 天，獲得實施例 1 的層疊體。

【0143】 (實施例 2-實施例 10)

除將接著劑的配方設為如表 2、表 3 所記載般以外，與實施例 1 同樣地製備接著劑，獲得層疊體。

(比較例 1-比較例 5)

除將接著劑的配方設為如表 4 所記載般以外，與實施例 1 同樣地製備接著劑，獲得層疊體。

另外，比較例中使用的環氧化合物（HP-4700）為迪愛生（DIC）股份有限公司製造的萘型環氧化合物。

【0144】 <評價>

如以下般進行評價，將結果匯總於表 2-表 4 中。

（初始接著強度的測定）

使用 A&D（股）製造的滕喜龍（Tensilon），在剝離寬度 15mm、剝離形態 T 型的條件下對熟化後的層疊體的接著強度進行評價。

【0145】（耐電解液性）

作為電解液，準備在碳酸亞乙酯：碳酸乙基甲酯：碳酸二甲酯=1：1：1（wt%）混合液中，以 LiPF_6 成為 1mol%、碳酸乙烯酯成為 1wt% 的方式進行了添加的溶液。

將熟化後的層疊體在電解液 35g 中以 85℃ 浸漬 7 天，如下所述根據浸漬前後的接著強度的保持率來進行評價。

○：60%以上

△：40%以上、小於 60%

×：小於 40%

【0146】 [表 2]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
含有酸基的 樹脂	清漆 1	100	100	100		
	清漆 2				100	
	清漆 3					100
	清漆 4					
	清漆 5					
	清漆 6					
	清漆 7					
環氧 化合物	Ep-1a	0.5	1.7	3.5	2.5	12
	Ep-2a					
	HP-4700					
硬化 催化劑	庫爾澤路 (Curezol) 2E4MZ	0.03	0.06	0.06		0.05
	三苯基膦	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01
溶劑	甲苯		6	16	1	
	MCH					
	MEK					
	乙酸乙酯	3	3		0.5	10
	IPA	2	3	5		
評價	初始接著強度	8	9.2	10.5	7	5.1
	耐電解液性	○	○	○	○	△

【0147】 [表 3]

		實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
含有酸基的 樹脂	清漆 1				100	100
	清漆 2					
	清漆 3					
	清漆 4	100				
	清漆 5		100	100		
	清漆 6					
	清漆 7					
環氧化合物	Ep-1a	10	15	15		
	Ep-2a				0.4	1.3
	HP-4700					
硬化催化劑	庫爾澤路 (Curezol) 2E4MZ	0.08		0.1	0.03	0.06
	三苯基膦	0.01	0.1	0.25	0.01	0.01
溶劑	甲苯	173			4	12
	MCH				20	20
	MEK		67	200	40	40
	乙酸乙酯					
	IPA			70		
評價	初始接著強度	5.2	5	5	9.5	10.9
	耐電解液性	Δ	Δ	Δ	○	○

【0148】 [表 4]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
含有酸基 的樹脂	清漆 1	100		100		
	清漆 2					
	清漆 3					
	清漆 4		100			
	清漆 5					
	清漆 6				100	
	清漆 7					100
環氧化合 物	Ep-1a					2.3
	HP-4700	0.9	3.8	2.5	29.5	
硬化催化 劑	庫爾澤路 (Curezol) 2E4MZ	0.01	0.01	0.1	0.03	0.03
	三苯基膦		0.15	0.03	0.15	0.03
溶劑	甲苯		75	8		
	MEK		75		100	
	乙酸乙酯	4				
	IPA	2		5	95	
評價	初始接著強 度	6.1	3.6	4	2	0
	耐電解液性	×	×	×	×	×

【0149】 如根據表 2-表 4 而明確，在以低溫進行熟化的情況下，與比較例的接著劑相比，本發明的接著劑的初始接著強度、耐電解液性優異。

【0150】 [工業上的可利用性]

本發明的接著劑即便在以低溫進行熟化的情況下，如烯烴樹脂般的非極性的基材與金屬基材的接著性也優異，使用本發明的接著劑而獲得的層疊體例如可適宜地用於電池用包裝材。作為

本發明的接著劑的用途，並不限定於電池用包裝材或用於其的層疊體，可廣泛地用於家電外板、傢俱用原材料、建築內裝用構件等必需非極性的基材與金屬基材的接著性的領域。

【符號說明】

【0151】 無



202000833

【發明摘要】

【中文發明名稱】接著劑、層疊體、電池用包裝材、電池用容器及電池

【中文】

本發明提供一種即便在以低溫進行熟化的情況下如烯烴樹脂般的非極性的基材與金屬基材的接著性也優異的接著劑。一種接著劑、使用該接著劑的層疊體、電池用包裝材及電池，所述接著劑包含含有酸基的樹脂（A）、硬化劑（B），硬化劑（B）包含環氧化合物（B1）作為必需成分，所述環氧化合物（B1）具有在芳香核具有與其他基的鍵結部位的芳香族烴基（a1）與包含醚鍵的烴基（a2）或碳原子數2～15的直鏈狀亞烷基（a3）經由縮醛鍵（a4）而鍵結的結構，且具有縮水甘油氧基鍵結於芳香族烴基（a1）的結構。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

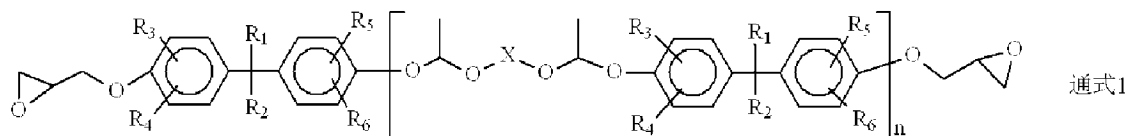
無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種接著劑，包含含有酸基的樹脂（A）、包含環氧化合物的硬化劑（B），所述硬化劑（B）包含環氧化合物（B1），所述環氧化合物（B1）具有在芳香核具有與其他基的鍵結部位的芳香族烴基（a1）與包含醚鍵的烴基（a2）或碳原子數2～15的直鏈狀亞烷基（a3）經由縮醛鍵（a4）而鍵結的結構，且具有縮水甘油氧基鍵結於芳香族烴基（a1）的結構。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述的接著劑，其中所述環氧化合物（B1）由下述通式1表示，

[化 14]



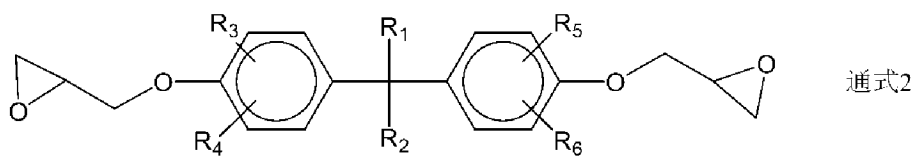
通式 1 中， R_1 及 R_2 分別表示氫原子或甲基， $R_3 \sim R_6$ 分別表示氫原子、甲基、氯原子、或溴原子； X 表示乙烯氧基乙基、二(乙烯氧基)乙基、三(乙烯氧基)乙基、丙烯氧基丙基、二(丙烯氧基)丙基、三(丙烯氧基)丙基、或碳原子數 2～15 的亞烷基；另外， n 為自然數，且其平均為 1.2～5。

【第3項】 如申請專利範圍第1項或第2項所述的接著劑，其中所述含有酸基的樹脂（A）為選自由含有酸基的丙烯酸樹脂、含有酸基的氨基甲酸酯樹脂、含有酸基的烯烴樹脂所組成的群組中的至少一種。

【第4項】 如申請專利範圍第1項或第2項所述的接著劑，其中所述環氧化合物（B1）是在所述含有酸基的樹脂（A）所含有的羧基與所述硬化劑（B）所含有的環氧基的當量比（環氧基/羧基）成為0.01以上、10以下的範圍中使用。

【第5項】 如申請專利範圍第1項或第2項所述的接著劑，其中所述硬化劑（B）包含由下述通式2所表示的環氧化合物（B2），

[化 15]



通式 2 中，R₁ 及 R₂ 分別表示氫原子或甲基，R₃～R₆ 分別獨立地表示氫原子、甲基、氯原子、或溴原子。

【第6項】 一種層疊體，其包含第一基材、第二基材、以及將所述第一基材與所述第二基材貼合的接著層，所述接著層為如申請專利範圍第1項至第5項中任一項所述的接著劑的硬化塗膜。

【第7項】 一種電池用包裝材，其包含：

聚烯烴膜；

樹脂膜；

配置於所述聚烯烴膜與所述樹脂膜之間的金屬箔；以及

配置於所述聚烯烴膜與所述金屬箔之間的接著層，

所述接著層為如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的接著劑的硬化塗膜。

【第8項】 一種電池用容器，其是將如申請專利範圍第7項所述的電池用包裝材成型而成。

【第9項】 一種電池，其使用如申請專利範圍第8項所述的電池用容器。