



(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 I751337 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：107117156

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 21 日

(51)Int. Cl. : C09J123/26 (2006.01)

B32B7/12 (2006.01)

B65D65/40 (2006.01)

(30)優先權：2017/05/29 日本

2017-105416

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司(日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：坂田秀行 SAKATA, HIDEYUKI (JP)；中島桃子 NAKAJIMA, MOMOKO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201324917A1

TW 201610048A

JP 55-133403A

審查人員：謝岡典

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

聚烯烴系黏接劑組成物

(57)摘要

本發明之課題為提供一種含有酸改性聚烯烴及多官能多異氰酸酯硬化劑的黏接劑組成物，其適用期(pot life)性能良好，且和金屬基材及聚烯烴樹脂基材之黏接性、耐藥品性、及成形性良好。該課題之解決手段為一種黏接劑組成物，含有酸改性聚烯烴(A)、多官能多異氰酸酯硬化劑(B)及有機溶劑(C)，酸改性聚烯烴(A)之酸價為 2 ~ 50mgKOH/g-resin，丙酮萃取成分比率為 0.01 ~ 2 質量%。



I751337

【發明摘要】

公告本

【中文發明名稱】 聚烯烴系黏接劑組成物

【中文】

本發明之課題為提供一種含有酸改性聚烯烴及多官能多異氰酸酯硬化劑的黏接劑組成物，其適用期(pot life)性能良好，且和金屬基材及聚烯烴樹脂基材之黏接性、耐藥品性、及成形性良好。

該課題之解決手段為一種黏接劑組成物，含有酸改性聚烯烴(A)、多官能多異氰酸酯硬化劑(B)及有機溶劑(C)，酸改性聚烯烴(A)之酸價為2～50mgKOH/g-resin，丙酮萃取成分比率為0.01～2質量%。

【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】

本發明關於展現出和聚烯烴樹脂基材及金屬基材之良好黏接性、耐藥品性、成形性的黏接劑組成物。更詳細而言，係關於含有酸改性聚烯烴、多官能多異氰酸酯硬化劑、及有機溶劑的黏接劑組成物。特別是關於鋰離子電池(以下簡稱為LiB)用黏接劑組成物、及係含有該黏接劑組成物之疊層體的包裝材料。

【先前技術】

【0002】

近年，作為使用於個人電腦、行動電話等行動終端裝置、視訊攝影機、衛星等的電池，正積極開發可超薄型化、小型化的LiB。該LiB之包裝材料與以往使用的金屬製罐不同，由於係輕量且可自由地選擇電池之形狀的優點，已開始使用如基材層/阻隔層/密封劑層之構成的疊層體。

【0003】

LiB含有正極材及負極材，同時還含有將鋰鹽溶解於碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯等非質子性溶劑而得的電解液或由含浸有該電解液之聚合物凝膠構成的電解質層作為電池內容物。如此之強滲透性溶劑若通過密封劑層的話，會使阻隔層與密封劑層間的層合強度降低並發生分層(delamination)，最終會產生諸如電解液漏出的問題。又，就電池之電解質

即鋰鹽而言，係使用 LiPF_6 、 LiBF_4 等物質，但該等鹽會因與水分之水解反應而產生氫氟酸，氫氟酸會腐蝕阻隔層，從而使得層合強度降低。如此般，電池用包裝材料需具有對於電解質之耐受性。

【0004】

又，設想LiB會使用在各種環境下，需具備更加嚴苛的耐受性。例如使用於行動設備(mobile equipment)時，要求諸如車內等在 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 之高溫環境下的耐漏液性。又，使用於行動電話時，設想不小心掉入水中的情形，亦需水分不會滲入的耐水性。

【0005】

基於如此之狀況，有人提出了各種改善耐電解液性的鋰電池用包裝材料(例如，參照專利文獻1～3)。

【0006】

進一步，電池用包裝材料中，於封入電池元件時係利用模具進行成形，形成容納電池元件之空間。該成形時由於電池用包裝材料被拉伸，會有如於模具之凸緣(flange)部，阻隔層產生裂紋、針孔的問題。尤其是伴隨近年來電池之小型化、薄型化的要求，尋求更薄的電池用包裝材料，而如此之問題容易更顯著地發生。

【0007】

基於如此之狀況，有人提出成形性得到改善之電池用包裝材料(例如，參照專利文獻4～5)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本特開2001-243928號公報

[專利文獻2]日本特開2004-42477號公報

[專利文獻3]日本特開2009-238475號公報

[專利文獻4]日本特開2002-216714號公報

[專利文獻5]日本特開2003-31188號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】

但，前述提出之鋰電池用包裝材料，在耐電解液性及成形性方面尚未令人滿意。又，即使耐電解液性及成形性的改善大，仍存在問題。

具體而言，會觀察到如下問題：難以確保硬化劑摻合後之黏接劑的適用期性能與兼顧耐電解液性(專利文獻1)；由於實施利用擠壓層合所為之黏接，故層合機台受到限制，或因於高溫貼合而導致聚烯烴基材受到熱收縮的影響(專利文獻2)；由於聚烯烴主劑為水系，故乾燥時間較長，生產條件會受限(專利文獻3)。又，須設置於外層薄膜表面塗覆醯胺系增滑劑(slip agent)的步驟，生產性降低，且由於所塗覆的醯胺系增滑劑導致無法充分獲得外層薄膜與鋁箔之層合強度(專利文獻4)；係於自鋁箔之內層側僅配置未延伸聚丙烯樹脂薄膜之構成、或於自鋁箔之內層側僅配置聚丙烯與聚乙烯之摻混樹脂的薄膜之構成，故成形為長方體形狀等時，鋁箔會產生針孔，或鋁箔容易產生斷裂部(破裂)，無法獲得充分的成形性(專利文獻5)等。

【0010】

本發明之課題為提供沒有適用期性能、生產條件限制等問題，且黏接性、耐藥品性(耐電解液性)及成形性優異的黏接劑組成物。進一步，旨在提供包含由該黏接劑組成物構成之黏接劑層的電池用包裝材料及使用該包裝材料之電池。

[解決課題之手段]**【0011】**

為了達成上述課題，本案發明人等進行努力研究，發現不只於鋁箔之外層側，於內層側也配置能充分追隨成形時之伸長的層係有效，並提出了以下之發明。

【0012】

一種黏接劑組成物，含有酸改性聚烯烴(A)、多官能多異氰酸酯硬化劑(B)及有機溶劑(C)，酸改性聚烯烴(A)之酸價為2～50mgKOH/g-resin，丙酮萃取成分比率為0.01～2質量%。

【0013】

相對於前述酸改性聚烯烴(A)100質量份，宜含有多官能多異氰酸酯硬化劑(B)0.5～40質量份、有機溶劑(C)80～2000質量份。又，有機溶劑(C)宜為溶劑(C1)與溶劑(C2)之混合液，溶劑(C1)為選自由芳香族烴、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(C2)為選自由醇系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑及二醇醚系溶劑構成之群組中之1種以上之溶劑，且溶劑(C1)/溶劑(C2)=50～97/50～3(質量比)較佳。

【0014】

前述黏接劑組成物宜使用於聚烯烴樹脂基材與金屬基材之黏接。

【0015】

一種聚烯烴樹脂基材與金屬基材之疊層體，係利用前述黏接劑組成物黏接而成；以及一種鋰離子電池用包裝材料，係以該疊層體作為構成構件。

[發明之效果]

【0016】

本發明之黏接劑組成物含有酸改性聚烯烴、多官能多異氰酸酯硬化劑、及有機溶劑，即使長期間保存，亦不會發生增黏、凝膠化，能維持良好的適用期性能。進一步，即使於如聚烯烴基材之熱收縮影響小之 120°C 以下之低溫進行貼合，並於如 40°C 以下之低溫進行熟化，仍可兼顧和聚烯烴樹脂基材及金屬基材之良好黏接性、耐藥品性，更可兼顧成形性。

【0017】

根據本發明，可維持良好的適用期性能，同時可藉由貼合後之熟化步驟使其充分硬化，能展現優異的黏接性及耐藥品性。進一步，可獲得滿足為了展現優異成形性所需之儲存彈性模量及斷裂伸度的黏接劑層。

【實施方式】**【0018】**

以下，針對本發明之實施形態進行詳細地說明。

【0019】

<酸改性聚烯烴(A)>

本發明中使用之酸改性聚烯烴(A)，係酸價為 $2\sim 50\text{mgKOH/g-resin}$ ，丙酮萃取成分比率為 $0.01\sim 2\text{質量}\%$ 的酸改性聚烯烴。

【0020】

本發明中使用之酸改性聚烯烴(A)並未限定，宜為將 α,β -不飽和羧酸及其酸酐中之至少1種接枝於聚乙烯、聚丙烯及丙烯- α -烯烴共聚物中之至少1種而得者。

【0021】

丙烯- α -烯烴共聚物係以丙烯為主體並於其上共聚合 α -烯烴而得者。作為 α -烯烴，例如可使用：乙烯、1-丁烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、乙酸乙烯酯等中的1種或數種。該等 α -烯烴之中，宜為乙烯、1-丁烯。丙烯- α -烯烴共聚物之丙烯成分與 α -烯烴成分之比率並未限定，但丙烯成分宜為50莫耳%以上，為70莫耳%以上更佳。

【0022】

就 α,β -不飽和羧酸及其酸酐中之至少1種而言，例如可列舉：馬來酸、衣康酸、檸康酸及它們的酸酐。該等中，宜為酸酐，為馬來酸酐更佳。具體而言，可列舉：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-丁烯共聚物、馬來酸酐改性丙烯-乙烯-丁烯共聚物等，該等酸改性聚烯烴可使用1種，或可將2種以上組合使用。

【0023】

酸改性聚烯烴(A)之酸價，考量和聚烯烴樹脂基材及金屬基材之黏接性及耐電解液性的觀點，需為2~50mgKOH/g-resin之範圍。宜為3~45mgKOH/g-resin，更佳為5~40mgKOH/g-resin，特佳為7~35mgKOH/g-resin之範圍。未達前述值的話，有時會有欠缺與硬化劑之相容性的情況。因此，有時會有交聯密度低，黏接強度、耐藥品性(耐電解液性)降低的情況。超過前述值的話，由於分子量低，

凝聚力變弱，故有時會有黏接強度、耐藥品性(耐電解液性)降低的情況。進一步，製造效率亦降低，故不佳。

【0024】

酸改性聚烯烴(A)之酸價，可利用 α,β -不飽和羧酸、 α,β -不飽和羧酸之酸酐及自由基產生劑的使用量來調整。

【0025】

酸改性聚烯烴(A)之丙酮萃取成分比率，考量和聚烯烴樹脂基材及金屬基材之黏接性及耐電解液性的觀點，需為0.01質量%~2質量%之範圍。宜為0.03質量%~1.7質量%，更佳為0.05質量%~1.4質量%，尤佳為0.07質量%~1.2質量%，特佳為0.1質量%~1質量%之範圍。未達前述值的話，製造效率降低，故不佳。超過前述值的話，有時會有凝聚力變弱，黏接性、耐藥品性及成形性不佳的情況。

【0026】

酸改性聚烯烴(A)於25°C之儲存彈性模量(E')，考量和聚烯烴樹脂基材及金屬基材之黏接性及耐藥品性(耐電解液性)的觀點，宜為10~2000MPa之範圍。更佳為15~1700MPa，尤佳為20~1400MPa，特佳為25~1100MPa，最佳為30~800MPa之範圍。未達前述值的話，有時會有導致由黏接劑組成物構成之黏接劑層的凝聚力不足，黏接性及耐藥品性(耐電解液性)不佳的情況。超過前述值的話，有時會有由黏接劑組成物構成之黏接劑層的追隨性降低，黏接性不佳的情況。又，為前述範圍內的話，由於黏接性、基材追隨性得到改善，故疊層體之成形性亦變得良好，因此作為鋰離子電池用包裝材料係更佳。

【0027】

酸改性聚烯烴(A)於25℃之拉伸斷裂伸度(Eb)宜為50%~1000%之範圍。更佳為80%~900%，尤佳為120%~800%，特佳為160%~700%，最佳為200%~600%。未達前述值的話，有時會有由黏接劑組成物構成之黏接劑層的追隨性降低，造成成形時之針孔等，成形性不佳的情況。又，一般而言，拉伸斷裂伸度(Eb)與儲存彈性模量(E')係相反的性質，超過前述值的話，有時會有儲存彈性模量(E')變低，黏接性及耐電解液性不佳的情況。又，為前述範圍內的話，由於黏接性、基材追隨性得到改善，故疊層體之成形性亦變得良好，因此作為鋰離子電池用包裝材料係更佳。

【0028】

酸改性聚烯烴(A)之重量平均分子量(Mw)宜為10,000~200,000之範圍。更佳為20,000~180,000之範圍，尤佳為30,000~160,000之範圍，特佳為40,000~140,000之範圍，最佳為50,000~110,000之範圍。未達前述值的話，有時會有凝聚力變弱，黏接性不佳的情況。另一方面，超過前述值的話，有時會有流動性低，黏接時操作性出現問題的情況。為前述範圍內的話，與硬化劑之硬化反應得以有效利用，故較佳。

【0029】

酸改性聚烯烴(A)之結晶性，係指利用差示掃描型熱量計(DSC)，以20℃/分鐘從-100℃升溫至250℃，並在該升溫過程中呈現明確的熔解峰部者。

【0030】

酸改性聚烯烴藉由採用結晶性，相較於非晶性，前者凝聚力較強，黏接性、耐藥品性優異，故係有利。

【0031】

酸改性聚烯烴(A)之熔點(T_m)宜為 $50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 之範圍。更佳為 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍，最佳為 $70^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 之範圍。未達前述值的話，有時會有源自結晶之凝聚力變弱，黏接性、耐藥品性不佳的情況。另一方面，超過前述值的話，有時會有溶液穩定性、流動性低，黏接時操作性出現問題的情況。

【0032】

酸改性聚烯烴(A)之熔解熱(ΔH)宜為 $1\text{J/g} \sim 60\text{J/g}$ 之範圍。更佳為 $3\text{J/g} \sim 50\text{J/g}$ 之範圍，最佳為 $5\text{J/g} \sim 40\text{J/g}$ 之範圍。未達前述值的話，有時會有源自結晶之凝聚力變弱，黏接性、耐藥品性不佳的情況。另一方面，超過前述值的話，有時會有溶液穩定性、流動性低，黏接時操作性出現問題的情況。

【0033】

酸改性聚烯烴(A)的製造方法並無特別限定，例如可列舉自由基接枝反應(亦即，對於成為主鏈之聚合物生成自由基物質，將該自由基物質作為聚合開始點，而使不飽和羧酸及酸酐進行接枝聚合的反應)等。

【0034】

自由基產生劑並無特別限定，宜使用有機過氧化物。有機過氧化物並無特別限定，可列舉：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、過氧化三甲基乙酸第三丁酯、過氧化甲乙酮、二第三丁基過氧化物、過氧化月桂醯等過氧化物；偶氮雙異丁腈、偶氮雙異丙腈等偶氮腈類等。

【0035】

<多官能多異氰酸酯硬化劑(B)>

本發明中使用之多官能多異氰酸酯硬化劑(B)，只要是於1分子中具有2個以上之異氰酸酯基的多異氰酸酯即可，並無特別限定，可理想地使用習知的二異氰酸酯及由該等衍生而得的化合物。

例如可列舉：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。進一步，可列舉由前述二異氰酸酯衍生而得的化合物，亦即，前述二異氰酸酯之異氰尿酸酯體、加成物體、雙脲型、脲二酮體、脲基甲酸酯(allophanate)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)、或它們的複合體等。該等可單獨使用，亦可將2種以上任意組合使用。

【0036】

又，也可使用使上述異氰酸酯化合物之一部分異氰酸酯基和與異氰酸酯基具有反應性之化合物反應而得的化合物作為多官能異氰酸酯硬化劑。與異氰酸酯基具有反應性之化合物可列舉：丁胺、己胺、辛胺、2-乙基己胺、二丁胺、乙二胺、苄胺、苯胺等含有胺基之化合物類；甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、己醇、辛醇、2-乙基己醇、十二烷基醇、乙二醇、丙二醇、苯甲醇、苯酚等含有羟基之化合物類；烯丙基環氧丙醚、2-乙基己基環氧丙醚、苯基環氧丙醚、新戊二醇二環氧丙醚、1,6-己烷二醇二環氧丙醚、環己烷二甲醇二環氧丙醚等含有環氧基之化合物類；乙酸、丁酸、己酸、辛酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、苯二甲酸等含有羧酸之化合物等。

【0037】

就本發明中使用之多官能多異氰酸酯硬化劑(B)而言，其中，考量耐電解液性優異的理由，宜為具有前述二異氰酸酯之異氰尿酸酯體者。

【0038】

本發明中使用之多官能多異氰酸酯硬化劑(B)的摻合量，相對於酸改性聚烯烴(A)100質量份，宜為0.5～40質量份之範圍，更佳為1～35質量份，尤佳為2～30質量份，特佳為3～25質量份之範圍。未達前述值的話，有時會有無法獲得充分的硬化效果，黏接性及耐藥品性低的情況。超過前述範圍的話，有時會有適用期性能、黏接性降低的情況，又，有時會有因追隨性降低而導致成形時產生針孔的情況。進一步考量成本面的觀點，係不佳。

【0039】

<有機溶劑(C)>

本發明中使用之有機溶劑(C)，只要是能溶解酸改性聚烯烴(A)、多官能多異氰酸酯硬化劑(B)者，即無特別限定。具體而言，例如可使用：苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴；己烷、庚烷、辛烷、癸烷等脂肪族烴；環己烷、環己烯、甲基環己烷、乙基環己烷等脂環族烴；三氯乙烯、二氯乙烯、氯苯、氯仿等鹵化烴；甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、己醇、丙烷二醇、苯酚等醇系溶劑；丙酮、甲基異丁酮、甲乙酮、戊酮、己酮、環己酮、異佛酮、苯乙酮等酮系溶劑；甲基賽珞蘇、乙基賽珞蘇等賽珞蘇類；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、甲酸丁酯等酯系溶劑；乙二醇單正丁醚、乙二醇單異丁醚、乙二醇單第三丁醚、二乙二醇單正丁醚、二乙二醇單異丁醚、三乙二醇單正丁醚、四乙二醇單正丁醚等二醇醚系溶劑等，該等可使用1種，亦可將2種以上併用。

【0040】

就有機溶劑(C)而言，相對於酸改性聚烯烴(A)100質量份，宜為80～2000質量份之範圍。更佳為90～1600質量份，尤佳為100～1200質量份，特佳為110～800質量份之範圍。未達前述範圍時，有時會有溶液狀態及適用期性能降低的情況，超過前述範圍的話，有時會有疊層體及包含疊層體之LiB用包裝材料的生產性、製造成本、運送成本方面變得不利的情况。

【0041】

就有機溶劑(C)而言，考量黏接劑組成物的溶液狀態及適用期性能的觀點，宜為選自由芳香族烴、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(C1)和選自由醇系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑及二醇醚系溶劑構成之群組中之1種以上之溶劑(C2)的混合液。混合比宜為溶劑(C1)/溶劑(C2)=50～97/50～3(質量比)之範圍，為55～95/45～5(質量比)更佳，為60～90/40～10(質量比)尤佳，為70～80/30～20(質量比)特佳。落在上述範圍外的話，有時會有黏接劑組成物的溶液狀態及適用期性能降低的情況。又，溶劑(C1)為芳香族烴或脂環族烴，溶劑(C2)為酮系溶劑特佳。

【0042】

<黏接劑組成物>

本發明之黏接劑組成物係前述酸改性聚烯烴(A)、多官能多異氰酸酯硬化劑(B)及有機溶劑(C)之混合物，酸改性聚烯烴(A)、硬化劑(B)可溶解於有機溶劑(C)中，亦可分散於有機溶劑(C)中。考量適用期性能的觀點，宜溶解於有機溶劑(C)中。

【0043】

本發明之黏接劑組成物，在不損及本發明之性能的範圍內，除使用前述酸改性聚烯烴(A)、多官能多異氰酸酯硬化劑(B)及有機溶劑(C)外，還可摻合並使用各種賦黏劑、熱塑性彈性體、塑化劑。賦黏劑並無特別限定，可列舉：聚萜烯系樹脂、松香系樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共聚系石油樹脂及氫化石油樹脂等。又，熱塑性彈性體可列舉：苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚樹脂、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯等苯乙烯系彈性體；乙烯-丙烯共聚樹脂、乙烯-丁烯共聚樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚樹脂、乙烯-丙烯酸乙酯共聚樹脂等烯烴系彈性體等。進一步，塑化劑較佳可列舉：聚異戊二烯、聚丁烯等液狀橡膠、加工油(process oil)等。又，該等賦黏劑、熱塑性彈性體、塑化劑可僅使用1種，亦可將2種以上併用。

【0044】

本發明之黏接劑組成物，在不損及本發明之性能的範圍內，除使用前述酸改性聚烯烴(A)、多官能多異氰酸酯硬化劑(B)及有機溶劑(C)外，還可併用各種硬化劑。硬化劑並無特別限定，可列舉：環氧樹脂、碳二亞胺化合物、噁唑啉化合物、偶聯劑類等。環氧樹脂可列舉：六氫苯二甲酸環氧丙酯、二聚酸環氧丙酯等環氧丙酯類型；異氰尿酸三環氧丙酯、甲酸-3,4-環氧環己基甲酯、環氧化聚丁二烯、環氧化大豆油等脂環族或脂肪族環氧化物；環氧丙醚型環氧樹脂、或環氧丙胺型環氧樹脂等。又，碳二亞胺化合物可列舉：二甲基碳二亞胺、二異丙基碳二亞胺、二環己基碳二亞胺、第三丁基異丙基碳二亞胺、二苯基碳二亞胺、二- β -萘基碳二亞胺等單碳二亞胺化合物類；或可藉由將脂肪族二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯、或脂環族二異氰酸酯等有機二異氰酸酯，在縮合觸媒的存在下、無溶劑或鈍性溶劑中進行脫羧縮合反應而製造的聚碳二亞胺化合物

類等。又，噁唑啉化合物可列舉：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、或2,4-二苯基-2-噁唑啉等單噁唑啉化合物；2,2'-(1,3-伸苯基)-雙(2-噁唑啉)、2,2'-(1,2-伸乙基)-雙(2-噁唑啉)、2,2'-(1,4-伸丁基)-雙(2-噁唑啉)、或2,2'-(1,4-伸苯基)-雙(2-噁唑啉)等二噁唑啉化合物等。又，偶聯劑可列舉矽烷偶聯劑、鈦酸酯偶聯劑等。

【0045】

本發明之黏接劑組成物，在不損及本發明之性能的範圍內，除使用前述酸改性聚烯烴(A)、多官能多異氰酸酯硬化劑(B)及有機溶劑(C)外，還可摻合並使用硬化促進劑。硬化促進劑並無特別限定，可列舉：羧酸金屬鹽、3級胺類、4級銨鹽、有機過氧化物、肼化合物、金屬螯合化合物、含磷化合物、鹼性硫化劑類等。前述羧酸金屬鹽可列舉碳數1~30之羧酸的金屬鹽。就構成該羧酸金屬鹽之羧酸而言，例如可列舉：乙酸、丁酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、二十二烷酸、辛烯酸、芥酸、反油酸、己二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、二甘醇酸等脂肪族羧酸；苯甲酸、氯苯甲酸、茴香酸、胺基苯甲酸、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、萘甲酸(naphthoic acid)、萘二羧酸、苯三羧酸等芳香族羧酸；環烷酸；丙酮酸等。又，就構成該羧酸金屬鹽之金屬而言，例如可列舉：Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Al、Cu、Pb、Co、Fe、Mn、Sn、Ti等。就該羧酸金屬鹽而言，具體而言可列舉：乙酸鋰、乙酸鈉、乙酸鎂、乙酸鋁、丁酸鉀、丁酸鈣、丁酸鋅、辛酸鈉、辛酸鈣、癸酸鉀、癸酸鎂、癸酸鋅、月桂酸鋰、月桂酸鈉、月桂酸鈣、月桂酸鋁、肉豆蔻酸鉀、肉豆蔻酸鈉、肉豆蔻酸鋁、棕櫚酸鈉、棕櫚酸鋅、棕櫚酸鎂、硬脂酸鈉、硬脂酸鉀、硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、油酸鈉、二十二烷酸鈉、苯甲酸鈉、苯甲酸鋅、

鄰苯二甲酸鈉、鄰苯二甲酸鋁、對苯二甲酸鎂、萘二羧酸鈣、月桂酸二丁基錫、月桂酸三丁基錫、月桂酸二辛基錫、乙酸三丁基錫、二乙酸二丁基錫、二乙酸二辛基錫、2-乙基己酸二丁基錫、鈦酸四丁酯、鈦酸四異丁酯、鈦酸四2-乙基己酯、環烷酸鈷、環烷酸銅、環烷酸鎂、乙醯乙酸鈷等。該等之中，較佳可列舉：月桂酸鋰、月桂酸鈉、月桂酸鈣、月桂酸鋁、肉豆蔻酸鉀、肉豆蔻酸鈉、肉豆蔻酸鋁、棕櫚酸鈉、棕櫚酸鋅、棕櫚酸鎂、硬脂酸鈉、硬脂酸鉀、硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、油酸鈉。又，就羧酸之金屬鹽而言，亦可使用具有羧酸之金屬鹽結構的聚合物。如此之聚合物可列舉：具有將乙烯與自由基聚合性羧酸之IA族、IIA族、IIB族、IIIB族金屬(例如Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Al等)鹽予以共聚而得之結構者；具有將乙烯、自由基聚合性羧酸之金屬鹽、其他自由基聚合性羧酸及/或其衍生物進行多元共聚而得之結構者等。又，作為前述3級胺類，例如可列舉：二甲基苯胺、三乙醇胺、二甲基-對甲苯胺等。又，作為前述胍化合物，例如可列舉1-乙醯基-2-苯基胍等。又，作為前述金屬螯合化合物，例如可列舉乙醯丙酮鈳等。又，作為前述含磷化合物，例如可列舉二甲基膦、三苯基膦等。又，作為前述鹼性硫化劑類，例如可列舉六亞甲基四胺、正丁基醛-苯胺縮合物等。

【0046】

本發明之黏接劑組成物，在不損及本發明之性能的範圍內，除使用前述酸改性聚烯烴(A)、多官能多異氰酸酯硬化劑(B)及有機溶劑(C)外，還可摻合並使用各種添加劑。添加劑並無特別限定，宜使用阻燃劑、顏料、黏連防止劑等。

【0047】

<疊層體>

本發明之疊層體，係利用本發明之黏接劑組成物將聚烯烴樹脂基材與金屬基材予以疊層而得者。

【0048】

疊層方法可利用以往公知的層合製造技術。例如可於金屬基材之表面使用輥塗機、塗布棒等適當的塗布工具塗布黏接劑組成物並使其乾燥。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)處於熔融狀態的期間，於其塗布面疊層黏接(層合黏接)聚烯烴樹脂基材而獲得疊層體，並無特別限定。

前述利用黏接劑組成物形成之黏接劑層的厚度並無特別限定，宜為0.5～10 μm ，為0.8～9.5 μm 更佳，為1～9 μm 尤佳。

【0049】

<聚烯烴樹脂基材>

就聚烯烴樹脂基材而言，只要是從以往公知的聚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，並無特別限定。其中，宜使用聚丙烯之無延伸薄膜(以下，亦稱為CPP)。其厚度並無特別限定，宜為20～100 μm ，為25～95 μm 更佳，為30～90 μm 尤佳。此外，聚烯烴樹脂基材中可視需要摻合顏料、各種添加物，亦可施以表面處理。

【0050】

<金屬基材>

金屬基材並無特別限定，例如可使用鋁、銅、鐵鋼、鉻、鋅、硬鋁(duralumin)、壓鑄件(die cast)等各種金屬及其合金。又，其形狀可採金屬箔、壓延鋼板、平板、管、罐、蓋等任意形狀。一般而言，考量加工性等的觀點，宜為鋁箔。又，取

決於使用目的而有所不同，一般係以0.01~10mm，較佳為0.02~5mm之厚度的片材形式使用。

又，該等金屬基材的表面可預先施以表面處理，也可為未處理。任一情形均可發揮同等的效果。

[實施例]

【0051】

以下，舉實施例對本發明進行更詳細地說明。惟，本發明並不限定於實施例。實施例中及比較例中簡單記載「份」表示質量份。

【0052】

<酸改性聚烯烴(A)之製造例>

[製造例1]

在1L高壓釜中加入丙烯-乙烯共聚物(於25℃之儲存彈性模量320MPa、於25℃之拉伸斷裂伸度760%)100質量份、甲苯233質量份及馬來酸酐1質量份、二-第三丁基過氧化物0.5質量份，升溫至140℃後，進一步攪拌1小時(此處，稱為已「反應」1小時)。之後，將獲得之反應液冷卻至100℃後，邊攪拌邊注入到裝有預先加溫至40℃的甲苯717質量份與甲乙酮950質量份的容器中，冷卻至40℃，更攪拌30分鐘，進一步冷卻至25℃，藉此使樹脂析出(此處，藉由將反應液邊攪拌邊注入到甲乙酮等溶劑中，並進行冷卻以使樹脂析出的操作稱為「再沉澱」)。之後，藉由將含有該樹脂之漿液進行離心分離，而將接枝聚合有馬來酸酐之酸改性丙烯-乙烯共聚物與(聚)馬來酸酐及低分子量物予以分離。

進一步，將已離心分離並取出的酸改性丙烯-乙烯共聚物邊攪拌邊投入到預先保溫於25℃的另外裝有2000質量份之甲乙酮的容器中，繼續攪拌1小時。之

後，藉由將漿液進行離心分離，進一步將酸改性丙烯-乙烯共聚物與(聚)馬來酸酐及低分子量物予以分離。重複該操作2次，藉此進行精製(此處，將已離心分離並取出的酸改性丙烯-乙烯共聚物邊攪拌邊投入到甲乙酮中，並再次離心分離，藉此以強化精製的操作稱為「再漿洗(reslurry)」)。

精製後，藉由於減壓下70°C使其乾燥5小時，得到係酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物(PO-1、酸價2mgKOH/g-resin、丙酮萃取成分比率0.1質量%、於25°C之儲存彈性模量300MPa、於25°C之拉伸斷裂伸度600%、重量平均分子量190,000、 T_m 88°C、 ΔH 37J/g)。

【0053】

[製造例2]

將馬來酸酐之添加量變更為3質量份，再漿洗次數變更為1次，再漿洗時所投入之甲乙酮的量變更為1000質量份，除此以外，與製造例1同樣進行，藉此，得到係酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物(PO-2、酸價5mgKOH/g-resin、丙酮萃取成分比率1.8質量%、於25°C之儲存彈性模量280MPa、於25°C之拉伸斷裂伸度650%、重量平均分子量180,000、 T_m 88°C、 ΔH 36J/g)。

【0054】

[製造例3]

將甲苯之添加量變更為150質量份，馬來酸酐之添加量變更為40質量份，二-第三丁基過氧化物之添加量變更為8質量份，反應時間變更為3小時，再沉澱所使用之溶劑變更為甲乙酮700質量份，再漿洗次數變更為5次，除此以外，與製造例1同樣進行，藉此，得到係酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物

(PO-3、酸價48mgKOH/g-resin、丙酮萃取成分比率0.1質量%、於25°C之儲存彈性模量180MPa、於25°C之拉伸斷裂伸度350%、重量平均分子量31,000、Tm85°C、 ΔH 31J/g)。

【0055】

[製造例4]

將甲苯之添加量變更為150質量份，馬來酸酐之添加量變更為40質量份，二-第三丁基過氧化物之添加量變更為8質量份，反應時間變更為3小時，再沉澱所使用之溶劑變更為甲乙酮700質量份，再漿洗所使用之溶劑變更為甲乙酮1000質量份，再漿洗次數變更為3次，除此以外，與製造例1同樣進行，藉此，得到係酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物(PO-4、酸價48mgKOH/g-resin、丙酮萃取成分比率1.8質量%、於25°C之儲存彈性模量150MPa、於25°C之拉伸斷裂伸度300%、重量平均分子量27,000、Tm85°C、 ΔH 30J/g)。

【0056】

[製造例5]

將甲苯之添加量變更為150質量份，馬來酸酐之添加量變更為20質量份，二-第三丁基過氧化物之添加量變更為6質量份，反應時間變更為3小時，再沉澱所使用之溶劑變更為甲乙酮700質量份，再漿洗所使用之溶劑變更為甲乙酮1000質量份，再漿洗次數變更為2次，除此以外，與製造例1同樣進行，藉此，得到係酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物(PO-5、酸價25mgKOH/g-resin、丙酮萃取成分比率0.9質量%、於25°C之儲存彈性模量400MPa、於25°C之拉伸斷裂伸度500%、重量平均分子量60,000、Tm87°C、 ΔH 35J/g)。

【0057】

[製造例6]

變更為丙烯-乙烯共聚物(於25℃之儲存彈性模量52MPa、於25℃之拉伸斷裂伸度1050%)100質量份，並將甲苯之添加量變更為150質量份，馬來酸酐之添加量變更為30質量份，二-第三丁基過氧化物之添加量變更為6質量份，反應時間變更為3小時，再沉澱所使用之溶劑變更為甲乙酮700質量份，再漿洗所使用之溶劑變更為甲乙酮1000質量份，再漿洗次數變更為2次，除此以外，與製造例1同樣進行，藉此，得到係酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物(PO-6、酸價25mgKOH/g-resin、丙酮萃取成分比率1.0質量%、於25℃之儲存彈性模量12MPa、於25℃之拉伸斷裂伸度900%、重量平均分子量60,000、 T_m 58℃、 ΔH 7J/g)。

【0058】**[製造例7]**

變更為丙烯均聚物(於25℃之儲存彈性模量2100MPa、於25℃之拉伸斷裂伸度900%)100質量份，並將甲苯之添加量變更為150質量份，馬來酸酐之添加量變更為30質量份，二-第三丁基過氧化物之添加量變更為6質量份，反應時間變更為3小時，再沉澱所使用之溶劑變更為甲乙酮700質量份，再漿洗所使用之溶劑變更為甲乙酮1000質量份，再漿洗次數變更為2次，除此以外，與製造例1同樣進行，藉此，得到係酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯均聚物(PO-7、酸價25mgKOH/g-resin、丙酮萃取成分比率0.9質量%、於25℃之儲存彈性模量1800MPa、於25℃之拉伸斷裂伸度60%、重量平均分子量60,000、 T_m 85℃、 ΔH 5J/g)。

【0059】**[製造例8]**

變更為丙烯-乙烯共聚物(於25°C之儲存彈性模量2720MPa、於25°C之拉伸斷裂伸度400%)100質量份，並將甲苯之添加量變更為186質量份，馬來酸酐之添加量變更為20質量份，二-第三丁基過氧化物之添加量變更為6質量份，反應時間變更為3小時，再沉澱所使用之溶劑變更為甲乙酮700質量份，再漿洗所使用之溶劑變更為甲乙酮1000質量份，再漿洗次數變更為2次，除此以外，與製造例1同樣進行，藉此，得到係酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物(PO-8、酸價25mgKOH/g-resin、丙酮萃取成分比率1.0質量%、於25°C之儲存彈性模量2350MPa、於25°C之拉伸斷裂伸度38%、重量平均分子量60,000、Tm125°C、 ΔH 63J/g)。

【0060】

[製造例9]

將甲苯之添加量變更為186質量份，馬來酸酐之添加量變更為20質量份，二-第三丁基過氧化物之添加量變更為6質量份，反應時間變更為3小時，再沉澱所使用之溶劑變更為甲乙酮1200質量份，再漿洗所使用之溶劑變更為甲乙酮1200質量份，再漿洗次數變更為2次，除此以外，與製造例1同樣進行，藉此，得到係酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物(PO-9、酸價25mgKOH/g-resin、丙酮萃取成分比率1.2質量%、於25°C之儲存彈性模量7MPa、於25°C之拉伸斷裂伸度1200%、重量平均分子量60,000、無Tm峰部、 ΔH 0J/g)。

【0061】

[製造例10]

變更為丙烯-乙烯共聚物(於25°C之儲存彈性模量500MPa、於25°C之拉伸斷裂伸度680%)100質量份，並將甲苯之添加量變更為150質量份，馬來酸酐之添加

量變更為0.5質量份，二-第三丁基過氧化物之添加量變更為0.2質量份，反應時間變更為1小時，再沉澱所使用之溶劑變更為甲乙酮1000質量份，再漿洗所使用之溶劑變更為甲乙酮1000質量份，再漿洗次數變更為2次，除此以外，與製造例1同樣進行，藉此，得到係酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物(PO-10、酸價1mgKOH/g-resin、丙酮萃取成分比率0.1質量%、於25°C之儲存彈性模量400MPa、於25°C之拉伸斷裂伸度600%、重量平均分子量65,000、 T_m 71°C、 ΔH 35J/g)。

【0062】

[製造例11]

將甲苯之添加量變更為150質量份，馬來酸酐之添加量變更為50質量份，二-第三丁基過氧化物之添加量變更為10質量份，反應時間變更為3小時，再沉澱所使用之溶劑變更為甲乙酮700質量份，再漿洗所使用之溶劑變更為甲乙酮1000質量份，再漿洗次數變更為3次，除此以外，與製造例1同樣進行，藉此，得到係酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物(PO-11、酸價55mgKOH/g-resin、丙酮萃取成分比率1.0質量%、於25°C之儲存彈性模量150MPa、於25°C之拉伸斷裂伸度320%、重量平均分子量30,000、 T_m 83°C、 ΔH 25J/g)。

【0063】

[製造例12]

將甲苯之添加量變更為150質量份，馬來酸酐之添加量變更為40質量份，二-第三丁基過氧化物之添加量變更為8質量份，反應時間變更為3小時，再漿洗次數變更為3次，除此以外，與製造例1同樣進行，藉此，得到係酸改性聚烯烴的馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物(PO-12、酸價46mgKOH/g-resin、丙酮萃取成分比

率4.5質量%、於25°C之儲存彈性模量110MPa、於25°C之拉伸斷裂伸度90%、重量平均分子量35,000、 T_m 86°C、 ΔH 30J/g)。

【0064】

(主劑1的製作)

於配備有水冷回流冷凝器與攪拌機之500ml四口燒瓶中，加入製造例1中獲得之馬來酸酐改性丙烯-乙烯共聚物(PO-1)100質量份、甲基環己烷280質量份及甲乙酮120質量份，邊攪拌邊升溫至80°C，繼續攪拌1小時後冷卻，藉此得到主劑1。溶液狀態顯示於表1。

【0065】

(主劑2～19的製作)

如表1所示般變更酸改性聚烯烴及有機溶劑，以與主劑1同樣的方法製作主劑2～19。摻合量、溶液狀態顯示於表1。

【0066】

[表1]

		主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑	主劑
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
酸性聚烯烴 ¹⁾ (質量份)	PO-1 (萃取成分比率=0.1 質量%) (酸價=2、E'=300MPa、Eb=600%) (Mw=190,000、Tm=88°C、 ΔH=37J/g)	100																		
	PO-2 (萃取成分比率=1.8 質量%) (酸價=5)(E'=280MPa、Eb=650%) (Mw=180,000、Tm=88°C、ΔH=36J/g)		100																	
	PO-3 (萃取成分比率=0.1 質量%) (酸價=48、E'=180MPa、Eb=350%) (Mw=31,000、Tm=85°C、ΔH=31J/g)			100																
	PO-4 (萃取成分比率=1.8 質量%) (酸價=48、E'=150MPa、Eb=300%) (Mw=27,000、Tm=85°C、ΔH=30J/g)				100															
	PO-5 (萃取成分比率=0.9 質量%) (酸價=25、E'=400MPa、Eb=500%) (Mw=60,000、Tm=87°C、ΔH=35J/g)					100			100	100	100	100	100	100	100					
	PO-6(萃取成分比率=1.0 質量%) (酸價=25、E'=12MPa、Eb=900%) (Mw=60,000、Tm=58°C、ΔH=7J/g)						100													
	PO-7 (萃取成分比率=0.9 質量%) (酸價=25、E'=1800MPa、Eb=60%) (Mw=60,000、Tm=85°C、ΔH=5J/g)							100												
	PO-8 (萃取成分比率=1.0 質量%) (酸價=25、E'=2350MPa、Eb=38%) (Mw=60,000、Tm=125°C、 ΔH=63J/g)															100				
	PO-9(萃取成分比率=1.2 質量%) (酸價=25、E'=7MPa、Eb=1200%) (Mw=60,000、無 Tm、ΔH=0J/g)																	100		
	PO-10 (萃取成分比率=0.1 質量%) (酸價=1、E'=400MPa、Eb=600%) (Mw=65,000、Tm=71°C、ΔH=35J/g)																		100	
	PO-11 (萃取成分比率=1.0 質量%) (酸價=55、E'=150MPa、Eb=320%) (Mw=30,000、Tm=83°C、ΔH=25J/g)																			100
	PO-12 (萃取成分比率=4.5 質量%) (酸價=46、E'=110MPa、Eb=90%) (Mw=35,000、Tm=86°C、ΔH=30J/g)																			
甲基環己烷(質量份)		280	280	280	280	280	280	280	630	70		280		200	388	397	280	280	280	280
甲苯(質量份)											280		280							
甲乙酮(質量份)		120	120	120	120	120	120	120	270	30	120			200	12	170	120	120	120	120
甲基異丁酮(質量份)												120	120							
溶液狀態	25°C溶液黏度 [mPa・s]	280	270	30	30	35	35	35	15	800	80	40	80	35	700	400	35	40	35	40
	評價	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎

1) 酸價的單位：mgKOH/g-resin

【0067】

[實施例1]

將500質量份的主劑1、1質量份的作為多官能多異氰酸酯硬化劑(B)之SUMIDUR(註冊商標)N-3300予以摻合，得到黏接劑組成物。適用期性能、黏接性、耐藥品性及成形性的評價結果顯示於表2。

【0068】**[實施例2～21、比較例1～3]**

如表2、3所示般變更主劑1～19及各硬化劑，以與實施例1同樣的方法進行實施例2～21、比較例1～3。摻合量、適用期性能、黏接性、耐藥品性及成形性的結果顯示於表2、3。

【0069】**[表2]**

	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例	實 施 例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
主劑1(質量份)	500	500																				
主劑2(質量份)			500	500																		
主劑3(質量份)					500	500																
主劑4(質量份)							500	500														
主劑5(質量份)									500	500												
主劑6(質量份)											500											
主劑7(質量份)												500										
主劑8(質量份)													1000									
主劑9(質量份)														200								
主劑10(質量份)															500							
主劑11(質量份)																500						
主劑12(質量份)																	500					
主劑13(質量份)																		500				
主劑14(質量份)																			500			
主劑15(質量份)																				667		
主劑16(質量份)																					500	
多官能多異 氰酸酯硬化 劑(質量份)	SUMIDUR N-3300	1	38	1	38	1	38	1	38	15		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	DURANATE 24A-100										15											
層合溫度[℃]		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	120	80	
適用期 (25℃)	25℃溶液黏 度 [mPa·s]	300	430	280	410	50	160	50	160	50	50	60	70	20	850	110	60	170	60	500	550	60
	評價	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
適用期 (40℃)	25℃溶液黏 度 [mPa·s]	350	480	330	460	100	220	100	210	100	110	120	140	80	950	200	110	300	90	800	900	130
	評價	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
黏接性	黏接強度 [N/cm]	7.8	7.4	7.4	7.2	7.7	7.4	7.4	7.4	8.5	8.2	8.2	8.1	7.8	7.2	8.1	8.1	7.9	7.4	7.1	7.8	7.1
	評價	◎	○	○	○	◎	◎	○	○	☆	☆	☆	☆	◎	○	☆	☆	◎	○	○	◎	○
耐藥品性 (耐電解液 性)	黏接強度 [N/cm]	7.6	7.2	7.3	7.1	7.6	7.4	7.3	7.5	8.4	7.6	7.2	8.5	7.8	7.3	8.1	8.2	7.9	7.3	7.1	7.9	7.1
	評價	◎	○	○	○	◎	☆	○	◎	☆	◎	○	☆	◎	○	☆	☆	◎	○	○	◎	○
成形性	極限成形深 度[mm]	6.0	5.7	4.3	4.2	6.0	6.0	4.5	4.5	6.5	6.5	7.0	4.0	5.5	5.0	6.0	6.0	5.5	4.0	5.5	2.0	2.5
	評價	☆	◎	◎	◎	☆	☆	◎	◎	☆	☆	☆	◎	◎	◎	☆	☆	◎	◎	◎	○	○

【0070】

[表3]

		比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3
主劑17(質量份)		500		
主劑18(質量份)			500	
主劑19(質量份)				500
多官能多異氰酸酯 硬化劑(B) (質量份)	SUMIDUR N-3300	15	15	15
層合溫度[°C]		80	80	80
適用期(25°C)	25°C 溶液黏度 [mPa·s]	55	250	50
	評價	◎	◎	◎
適用期(40°C)	25°C 溶液黏度 [mPa·s]	90	600	90
	評價	◎	○	◎
黏接性	黏接強度 [N/cm]	4.0	5.0	5.5
	評價	×	×	×
耐藥品性 (耐電解液性)	黏接強度 [N/cm]	3.0	2.5	2.0
	評價	×	×	×
成形性	極限成形深度 [mm]	1.5	1.5	1.5
	評價	×	×	×

【0071】

表2、3中使用之硬化劑如下。

<多官能多異氰酸酯硬化劑(B)>

六亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯體：SUMIDUR(註冊商標)N-3300(拜耳公司製)

六亞甲基二異氰酸酯之雙脲體：DURANATE(註冊商標)24A-100(旭化成化學公司製)

【0072】

針對以上述方式獲得之各酸改性聚烯烴、主劑及黏接劑組成物，根據下列方法實施分析測定及評價。

[酸價的測定]

本發明中之酸價(mgKOH/g-resin)，係指中和1g的酸改性聚烯烴(A)所需之KOH量，依照JIS K0070(1992)之試驗方法測定。具體而言，將酸改性聚烯烴1g溶解於溫度調整成100℃之二甲苯100g，然後，於同溫度以酚酞作為指示劑，利用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」，和光純藥(股)製]進行滴定。此時，將滴定所需之氫氧化鉀量換算成mg而算出酸價(mgKOH/g)。

【0073】

[丙酮萃取成分比率的測定]

本發明中之丙酮萃取成分比率，係使用索氏萃取器並以丙酮進行2小時回流而測定。具體而言，係量取酸改性聚烯烴(A)50g至圓筒濾紙，將其放入索氏萃取管中後，組裝盛有1100mL丙酮的平底燒瓶、冷卻管，藉由在水浴中回流2小時而進行丙酮萃取。之後，測量取出圓筒濾紙，並將平底燒瓶內的丙酮萃取液餾去，且進一步進行100℃×1小時減壓乾燥後之殘留物的重量，並依下式算出的值。

$$\text{丙酮萃取成分比率(質量\%)} = (\text{萃取殘留物重量} / \text{試樣採取量}) \times 100$$

【0074】

[於25℃之儲存彈性模量(E')的測定]

本發明中之儲存彈性模量(E')係依照JIS K7244-4(1999)之試驗法測定。具體而言，係使用IT Keisoku Seigyo公司製動態黏彈性測定裝置 DVA-200，邊於頻率10Hz從-50℃以5℃/分鐘之速度升溫邊進行測定而得的值。

【0075】

[於25°C之拉伸斷裂伸度(Eb)的測定]

本發明中之拉伸斷裂伸度(Eb)係依照JIS K7161(2014)之試驗法測定。具體而言，係使用Orientic Coporation公司製的TENSILON RTM-100，於25°C環境下以速度50mm/分鐘進行拉伸，並測定斷裂時的伸度(%)而得的值。

【0076】

[重量平均分子量(Mw)的測定]

本發明中之重量平均分子量，係利用日本Waters公司製凝膠滲透層析儀Alliance e2695(以下稱為GPC，標準物質：聚苯乙烯樹脂，移動相：四氫呋喃，管柱：Shodex KF-806 + KF-803，管柱溫度：40°C，流速：1.0ml/分鐘，檢測器：光二極體陣列檢測器(波長254nm＝紫外線))測得的值。

【0077】

[熔點、熔解熱的測定]

本發明中之熔點、熔解熱，係由使用差示掃描熱量計(以下稱為DSC，TA Instrument Japan製，Q-2000)，以20°C/分鐘之速度升溫熔解、冷卻樹脂化，再次升溫熔解時之熔解峰部之頂部溫度及面積測得的值。

【0078】

[主劑溶液狀態的評價]

針對主劑1～19之溶液狀態，使用東機產業公司製的布氏型黏度計TVB-10M(以下，亦稱為B型黏度計)測定25°C之溶液黏度來進行評價。

<評價基準>

◎(實用上優異)：未達500mPa·s

○(可實用)：500mPa·s以上未達1000mPa·s

×(不可實用)：1000mPa·s以上或因凝膠化而無法測定黏度

【0079】

[適用期性能的評價]

適用期性能係指在酸改性聚烯烴中摻合交聯劑或硬化劑，於剛摻合時或摻合後經一定時間後之該溶液的穩定性。適用期性能良好時，係指溶液之黏度上升少，可長期間保存；適用期性能不良時，係指溶液之黏度上升(增黏)，嚴重時會發生凝膠化現象，難以塗布於基材，無法長期間保存。

實施例1～21及比較例1～3中獲得之黏接劑組成物的適用期性能，係藉由在25℃及40℃環境保存24小時後，使用B型黏度計於25℃測定溶液黏度以進行評價。評價結果顯示於表2、3。

<評價基準>

◎(實用上優異)：未達500mPa·s

○(可實用)：500mPa·s以上未達1000mPa·s

×(不可實用)：1000mPa·s以上或因凝膠化而無法測定黏度

【0080】

[金屬基材與聚烯烴樹脂基材之疊層體的製作]

金屬基材使用鋁箔(住輕鋁箔公司製，8079-0，厚度40μm)，聚烯烴樹脂基材使用無延伸聚丙烯薄膜(東洋紡公司製Pypen(註冊商標)薄膜CT，厚度40μm)(以下，亦稱為CPP)。

利用塗布棒將實施例1～21及比較例1～3中獲得之黏接劑組成物塗布於金屬基材，進行調整使乾燥後之黏接劑層之膜厚成為3μm。使用溫風乾燥機於100

℃環境將塗布面乾燥1分鐘，獲得疊層有膜厚 $3\mu\text{m}$ 之黏接劑層的金屬基材。在前述黏接劑層表面重疊聚烯烴樹脂基材，使用TESTER SANGYO公司製之小型桌上測試層合機(Test Laminator, SA-1010-S)，於層合溫度 80°C 或 120°C ，以 0.3MPa 、 1m/分鐘 的條件貼合，在 25°C 、 $50\%\text{RH}$ 熟化36小時以獲得疊層體。

【0081】

對於以上述方式獲得之疊層體，利用下列方法進行評價。

【0082】

[黏接性的評價]

將前述疊層體裁切成 $100\text{mm}\times 15\text{mm}$ 大小，利用T型剝離試驗依下列基準進行黏接性評價。評價結果顯示於表2、3。

【0083】

<T型剝離試驗>

依據ASTM-D1876-61之試驗法，使用Oritentic Coporation公司製的TENSILON RTM-100，在 25°C 環境下測定於拉伸速度 50mm/分鐘 之剝離強度。金屬基材/聚烯烴樹脂基材間之剝離強度(N/cm)採5次試驗值之平均值。

【0084】

<評價基準>

☆(實用上特別優異)： 8.0N/cm 以上或CPP發生材料破壞(以下，亦簡稱為「材破」)。材破係指在金屬基材/CPP的界面不發生剝離，而是金屬基材或CPP破壞。

◎(實用上優異)： 7.5N/cm 以上未達 8.0N/cm

○(可實用)： 7.0N/cm 以上未達 7.5N/cm

×(不可實用)：未達7.0N/cm

【0085】

[耐藥品性的評價]

為了探討作為LiB之包裝材的利用性，實施利用電解液試驗所為之耐藥品性(以下，亦稱為耐電解液性)的評價。將前述疊層體裁切成100mm×15mm大小，於電解液[於碳酸仲乙酯/碳酸二乙酯/碳酸二甲酯＝1/1/1(容積比)中添加六氟磷酸鋰而成者]中在85℃浸漬1天。之後，將疊層體取出並以離子交換水洗滌，用擦拭紙(paper wiper)擦掉水，使水分充分乾燥，利用T型剝離試驗依下列基準進行耐藥品性評價。評價結果顯示於表2～3。

【0086】

<評價基準>

☆(實用上特別優異)：8.0N/cm以上或材破

◎(實用上優異)：7.5N/cm以上未達8.0N/cm

○(可實用)：7.0N/cm以上未達7.5N/cm

×(不可實用)：未達7.0N/cm

【0087】

[成形性的評價]

同樣為了探討作為LiB之包裝材的利用性，實施利用深抽拉試驗機所為之成形性的評價。將前述疊層體裁切成80×120mm大小，並進行冷成形。具體而言，使用AMADA(股)公司製的拉伸成形機(品號：TP-25C-X2)、具有55mm×35mm之口徑的形成模具(母模)及與之對應的成形模具(公模)，於25℃環境下以推壓壓力0.4MPa從0.5mm之成形深度以0.5mm單位改變成形深度，針對10個樣品(疊層體)

分別進行冷成形。針對冷成形後之樣品，將10個樣品中均未產生皺紋、鋁箔均未產生針孔、裂紋的最深的成形深度作為該樣品的極限成形深度。由該極限成形深度依下列基準進行電池用包裝材料之成形性評價。評價結果顯示於表2～3。

<判定基準>

☆(實用上特別優異)：極限成形深度6.0mm以上

◎(實用上優異)：極限成形深度4.0mm以上未達6.0mm

○(可實用)：極限成形深度2.0mm以上未達4.0mm

×：極限成形深度未達2.0mm

[產業上利用性]

【0088】

本發明之黏接劑組成物含有酸改性聚烯烴、多官能多異氰酸酯硬化劑及有機溶劑，即使長期保存也不會發生增黏、凝膠化，能維持良好的適用期性能，且可兼顧和金屬基材及聚烯烴樹脂基材之良好黏接性、耐電解液性、成形性。因此，由本發明之黏接劑組成物形成之聚烯烴樹脂基材與金屬基材之疊層體，不只可利用在家電外板、家具用材料、建築內裝用構件等領域，也可廣泛用作個人電腦、行動電話、視訊攝影機等所使用之鋰電池的包裝材(囊袋形態)。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種黏接劑組成物，含有酸改性聚烯烴(A)、多官能多異氰酸酯硬化劑(B)及有機溶劑(C)，

相對於該酸改性聚烯烴(A)100質量份，含有多官能多異氰酸酯硬化劑(B)0.5～40質量份、有機溶劑(C)80～2000質量份，

該酸改性聚烯烴(A)之酸價為2～50mgKOH/g-resin，丙酮萃取成分比率為0.01～2質量%，

該酸改性聚烯烴(A)係將 α,β -不飽和羧酸及其酸酐中之至少1種接枝於聚乙烯、聚丙烯及丙烯- α -烯烴共聚物中之至少1種而得者，

該 α -烯烴係乙烯、1-丁烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯、乙酸乙烯酯中的至少1種。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之黏接劑組成物，其中，該有機溶劑(C)係溶劑(C1)與溶劑(C2)之混合液，該溶劑(C1)係選自由芳香族烴、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，該溶劑(C2)係選自由醇系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑及二醇醚系溶劑構成之群組中之1種以上之溶劑，且溶劑(C1)/溶劑(C2)=50～97/50～3(質量比)。

【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之黏接劑組成物，係使用於聚烯烴樹脂基材與金屬基材之黏接。

【第4項】

一種聚烯烴樹脂基材與金屬基材之疊層體，係利用如申請專利範圍第1至3項中任一項之黏接劑組成物黏接而成。

【第5項】

一種鋰離子電池用包裝材料，係以如申請專利範圍第4項之聚烯烴樹脂基材與金屬基材之疊層體作為構成構件。