(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/050686 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 123/00 (2006.01)　*C09J 163/00* (2006.01)
B32B 15/085 (2006.01)　*C09J 175/04* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)　*H01M 2/02* (2006.01)
C09J 123/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075263

(22) 国際出願日: 2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-210867 2012 年 9 月 25 日(25.09.2012) JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社 (DIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松尾　高年 (MATSUO Takatoshi); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 ＤＩＣ株式会社　東京工場内 Tokyo (JP). 木村 真実 (KIMURA Makoto); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号　ＤＩＣ株式会社　東京工場内 Tokyo (JP). 神山　達哉 (KOUYAMA Tatsuya); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号　ＤＩＣ株式会社　東京工場内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 河野　通洋 (KONO Michihiro); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町二丁目１０１番地 ワテラスタワー　ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/050686 A1

(54) **Title**: LAMINATE ADHESIVE, AND LAMINATE AND RECHARGEABLE BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称 : ラミネート用接着剤、これを用いた積層体及び二次電池

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a laminate adhesive composition that: has excellent adhesion properties with respect to metal layers and plastic layers; provides moisture-proof properties, heat resistance, insulating properties, durability, and the like; further provides electrolyte resistance; and in which delamination does not occur over time. To further provide a laminate and rechargeable battery in which the laminate adhesive is used. [Solution] Provided are: a laminate adhesive composition characterized by containing a modified polyolefin resin (A), a phosphoric acid-modified compound (B), and preferably, an epoxy resin, and a polyisocyanate compound; and a laminate and rechargeable battery in which the laminate adhesive is used.

(57) 要約: 要約 課題　金属層とプラスチック層との接着性に優れ、防湿性、耐熱性、絶縁性、耐久性等を満足し、更に、耐電解質性を兼ね備え、経時で層間剥離を生じることがないラミネート用接着剤組成物、それを使用した積層体、および二次電池を得ること。 解決手段　変性ポリオレフィン樹脂（Ａ）、リン酸変性化合物（Ｂ）、好ましくは、更に、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート化合物を含有することを特徴とするラミネート用接着剤組成物、これを用いた積層体、二次電池

明　細　書

発明の名称 ：

ラミネート用接着剤、これを用いた積層体及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、ラミネート用接着剤、これを用いた積層体及び二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池に代表される二次電池は、正極、負極の間に、電解液等を封入した構成をとっている。また、正極と負極の電気を外部に取り出すためのリード線を封入するための封入袋として、アルミニウム箔等の金属箔や金属蒸着層とプラスチックを貼り合わせた積層体が使用される。

この積層体には、二次電池として求められる物性、防湿性、密封性、耐突き刺し性、絶縁性、耐熱・耐寒性、耐腐食性が求められるが、特に、電解質に溶解しない耐電解質性が必須である。

[0003] このため、従来技術においては、積層体の最内層にマレイン酸変性ポリオレフィン樹脂を使用し、ヒートシール部を同様のマレイン酸変性ポリオレフィン樹脂で構成することにより、密封信頼性を向上させた封入袋が提案されている（例えば、特許文献１～４参照）。一般的に、マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂は、金属との接着性およびヒートシール性に優れるため、接着性樹脂として頻繁に使用されている。しかし上記のような電池用封止フィルムとして使用する場合、積層直後には優れた接着力を示すが、耐電解質性が低く、経時で層間剥離を生じ、封止フィルムとして使用することができない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平９－２８３１０１号公報

特許文献2：国際公開ＷＯ０１／０１７０４３

特許文献3：特開平８－１９３１４８号公報

特許文献4：特開２０１０－２７７９５９

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従って、本発明の目的は、上記の問題点を解決するため、金属層とプラスチック層との接着性に優れ、防湿性、耐熱性、絶縁性、耐久性等を満足し、更に、耐電解質性を兼ね備え、経時で層間剥離を生じることがないラミネート用接着剤組成物、それを使用した積層体、および二次電池を得ることにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記の問題点を解決するため、鋭意検討の結果、オレフィン樹脂と後述するリン酸変性化合物とを組み合わせることで、接着性および耐電解質性を大幅に向上できることを見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明はポリオレフィン樹脂（Ａ）、リン酸変性化合物（Ｂ）を含有することを特徴とするラミネート用接着剤組成物を提供する。

発明の効果

[0007] 本発明の接着剤組成物は、アルミニウム箔等の金属層とプラスチック層との間に使用することで、優れた接着性を発現する。その結果、本接着剤を使用した積層体は、良好な耐湿性、耐熱性、耐溶剤性、耐久性等を発揮できる。また、その積層体を二次電池用積層体として用いた場合、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートといった電解質に対して、優れた耐性を有する為、経時での層間剥離を生じることがない。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明のラミネート用接着剤組成物は、ポリオレフィン樹脂（Ａ）、リン酸変性化合物（Ｂ）を含有する。

[0009] 本発明で用いるポリオレフィン樹脂（Ａ）としては、例えば、炭素数２～８のオレフィンの単独重合体や共重合体、炭素数２～８のオレフィンと他の

モノマーとの共重合体を挙げることができる。具体的には、例えば、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、線状低密度ポリエチレン樹脂などのポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ（１－ブテン）、ポリ４－メチルペンテン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリスチレン、ポリ（ｐ－メチルスチレン）、ポリ（α－メチルスチレン）、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・ブテン－１共重合体、エチレン・４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン・ヘキセン共重合体などのα－オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・酢酸ビニル・メチルメタクリレート共重合体、アイオノマー樹脂などを挙げることができる。更に、これらポリオレフィンを塩素化した塩素化ポリオレフィンも使用することができる。

[0010] 本発明で用いるポリオレフィン樹脂（Ａ）は、上記のとおり、種々のタイプが使用可能であるが、特に、ポリオレフィン樹脂に種々の官能基（例えば、カルボキシル基、水酸基等）を導入した変性ポリオレフィン樹脂がより好ましい。更に、これらの変性ポリオレフィン樹脂のうち、金属層の密着性がより向上し、耐電解質性に優れることから、１～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価を有する変性ポリオレフィン樹脂（以下、酸変性ポリオレフィン樹脂と記す）および／または１～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの水酸基価を有する変性ポリオレフィン樹脂（以下、水酸基変性ポリオレフィン樹脂と記す）がより好ましい。

[0011] 酸変性ポリオレフィン樹脂とは、分子中にカルボキシル基や無水カルボン酸基を有するポリオレフィン樹脂であり、ポリオレフィンを不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性し、合成される。この変性方法としては、グラフト変性や共重合化を用いることができる。

[0012] 酸変性ポリオレフィン樹脂は、少なくとも１つの重合可能なエチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体を、変性前のポリオレフィン樹脂にグラフ

ト変性あるいは共重合化したグラフト変性ポリオレフィンである。変性前のポリオレフィン樹脂としては上述のポリオレフィン樹脂が挙げられるが、その中でもプロピレンの単独重合体、プロピレンとα－オレフィンとの共重合体、エチレンの単独重合体、およびエチレンとα－オレフィンとの共重合体等が好ましい。これらは１種単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0013] 変性前のポリオレフィン樹脂にグラフト変性あるいは共重合化するエチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、無水マレイン酸、４－メチルシクロヘキセ－４－エン－１，２－ジカルボン酸無水物、ビシクロ［２．２．２］オクト－５－エン－２，３－ジカルボン酸無水物、１，２，３，４，５，８，９，１０－オクタヒドロナフタレン－２，３－ジカルボン酸無水物、２－オクター１，３－ジケトスピロ［４．４］ノン－７－エン、ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボン酸無水物、マレオピマル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、メチル－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボン酸無水物、メチル－ノルボルネン－５－エン－２，３－ジカルボン酸無水物、ノルボルン－５－エン－２，３－ジカルボン酸無水物などをあげることができる。好ましくは無水マレイン酸が使用される。これらは単独で、あるいは２種以上併用して使用することができる。

[0014] エチレン性不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれるグラフトモノマーを変性前のポリオレフィン樹脂にグラフトさせるには、種々の方法を採用することができる。例えば、ポリオレフィン樹脂を溶融し、そこにグラフトモノマーを添加してグラフト反応させる方法、ポリオレフィン樹脂を溶媒に溶解して溶液とし、そこにグラフトモノマーを添加してグラフト反応させる方法、有機溶剤に溶解したポリオレフィン樹脂と、前記不飽和カルボン酸等とを混合し、前記ポリオレフィン樹脂の軟化温度または融点以上の温度で加熱し溶融状態にてラジカル重合と水素引き抜き反応を同時に行う方法等が

挙げられる。いずれの場合にも前記グラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためには、ラジカル開始剤の存在下にグラフト反応を実施することが好ましい。グラフト反応は、通常６０～３５０℃の条件で行われる。ラジカル開始剤の使用割合は変性前のポリオレフィン樹脂１００重量部に対して、通常０．００１～１重量部の範囲である。

[0015] ラジカル開始剤としては、有機ペルオキシドが好ましく、例えばベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジーｔｅｒｔーブチルペルオキシド、２，５ージメチルー２，５ージ（ペルオキシドベンゾエート）ヘキシンー３、１，４ービス（ｔｅｒｔーブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、ｔｅｒｔーブチルペルアセテート、２，５ージメチルー２，５ージ（ｔｅｒｔーブチルペルオキシ）ヘキシンー３、２，５ージメチルー２．５ージ（ｔｅｒｔーブチルペルオキシ）ヘキサン、ｔｅｒｔーブチルペルベンゾエート、ｔｅｒｔーブチルペルフェニルアセテート、ｔｅｒｔーブチルペルイソブチレート、ｔｅｒｔーブチルペルーｓｅｃーオクトエート、ｔｅｒｔーブチルペルピバレート、クミルペルピバレートおよびｔｅｒｔーブチルペルジエチルアセートなどがあげられる。その他アゾ化合物、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどを用いることもできる。

[0016] これらのラジカル開始剤は、グラフト反応のプロセスにより最適なものが選定されるべきであるが、通常ジクミルペルオキシド、ジーｔｅｒｔーブチルペルオキシド、２，５ージメチルー２，５ージ（ｔｅｒｔーブチルペルオキシ）ヘキシンー３、２，５ージメチルー２，５ージ（ｔｅｒｔーブチルペルオキシ）ヘキサン、１，４ービス（ｔｅｒｔーブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン等のジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

[0017] これらの酸変性ポリオレフィン樹脂としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体、またはエチレンーメタクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体が挙げられる。具体的には、三

菱化学（株）製「モディック」、三井化学（株）製「アドマー」、「ユニストール」、東洋化成（株）製「トーヨータック」、三洋化成（株）製「ユーメックス」、日本ポリエチレン（株）製「レクスパールＥＡＡ」「レクスパールＥＴ」、ダウ・ケミカル（株）製「プリマコール」、三井・デュポンポリケミカル製「ニュクレル」、アルケマ製「ボンダイン」として市販されている。

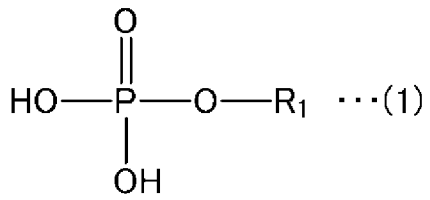
[0018] 水酸基変性ポリオレフィン樹脂は、分子中に水酸基を有するポリオレフィン樹脂であり、ポリオレフィンを後述する水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル、あるいは、水酸基含有ビニルエーテルでグラフト変性あるいは共重合化して合成する。変性前のポリオレフィン樹脂や変性方法は、酸変性ポリオレフィン樹脂の場合と同様である。

[0019] 前記水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸ヒドロキエチル；（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸グリセロール；ラクトン変性（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコール等が挙げられ、前記水酸基含有ビニルエーテルとしては、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル等が挙げられる。

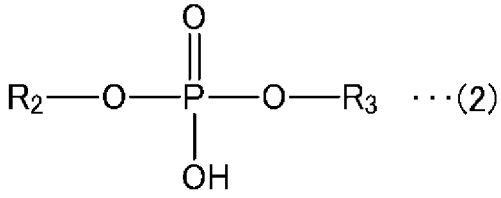
[0020] 本発明に用いられるリン酸変性化合物（Ｂ）としては、下記一般式（１）、（２）、（３）、（４）及び（５）からなる群から選ばれる１種以上の化合物が挙げられる。

[0021]

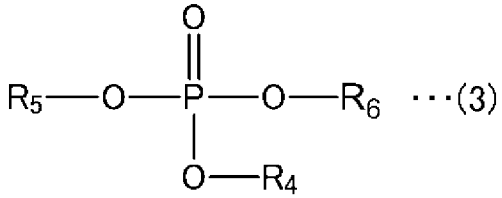
[化1]



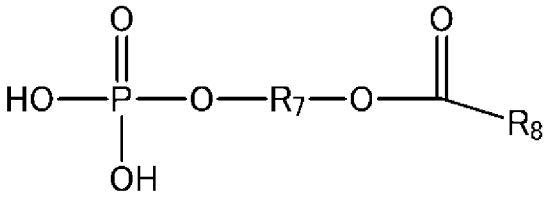
(1)



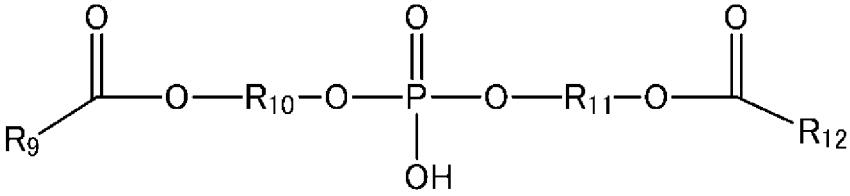
(2)



(3)



(4)



(5)

[0022] （式中のR$_1$、R$_2$、R$_3$、R$_4$、R$_5$、R$_6$は、それぞれ独立に、数平均分子量３５０～３０００のエポキシ樹脂の残基及び／又は変性エポキシ樹脂の残基であり、R$_7$、R$_{10}$及びR$_{11}$は、それぞれ独立に炭素数が８以下のアルキレン基、R$_8$、R$_9$及びR$_{12}$は、それぞれ独立にエポキシ基、イソプロペニル基、又はビニル基を表す。）

[0023] 前記一般式（１）、（２）及び（３）で表わされる化合物は、燐原子に結合した水酸基を有する化合物をエポキシ樹脂で変性したリン酸変性エポキシ樹脂（Ｂ－Ｅｐ）である。

[0024] 前記リン酸変性エポキシ樹脂（Ｂ－Ｅｐ）は、エポキシ樹脂（Ｂ１）と燐原子に結合した水酸基を有する化合物（Ｂ２）、必要に応じて炭素数が３～

５であるモノカルボン酸（Ｂ３）とを反応させることにより得られる。

[0025] エポキシ樹脂（Ｂ１）としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、グリセリン、ジグリセリン、ソルビトール、スピログリコールもしくは水添ビスフェノールＡ等の脂肪族ポリオールジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0026] 更に、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＡＤ等のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂やフェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエールであるノボラック型エポキシ樹脂等の芳香族エポキシ樹脂；芳香族系ポリヒドロキシ化合物のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシド付加体等のポリオール類のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0027] 更に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキシルカルボキシレート等の環状脂肪族型ポリエポキシ樹脂が挙げられる。

[0028] 更に、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸もしくはトリメリット酸等のポリカルボン酸のポリグリシジルエステル型エポキシ樹脂；ブタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン、ドデカジエン、シクロオクタジエン、α－ピネンもしくはビニルシクロヘキセン等の炭化水素系ジエンのビスエポキシ樹脂が挙げられる。

[0029] 更に、ポリブタジエンもしくはポリイソプレン等のジエンポリマーのエポキシ樹脂；あるいは、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン、ジグリシジルアニリンもしくはテトラグリシジルメタキシリレンジアミン等のグリシジルアミン型エポキ

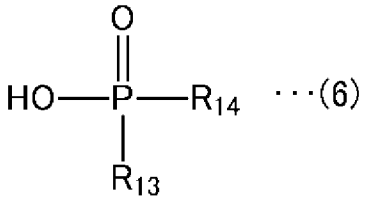
シ樹脂、または、トリアジンもしくはヒダントインの如き、各種の複素環を含有するエポキシ樹脂などが挙げられる。

[0030] これらの中でも、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂等の芳香族エポキシ樹脂を用いると、密着性および耐食性が良好なことから好ましい。

[0031] 具体例として、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂としては、ＤＩＣ（株）製「ＥＰＩＣＬＯＮ　８５０、８６０、１０５０、１０５５、２０５５」、三菱化学（株）製「ｊＥＲ　８２８、８３４、１００１、１００２、１００４、１００７」等が挙げられる。

[0032] 燐原子に結合した水酸基をする化合物（Ｂ２）としては、特に限定されるものではなく、燐原子上に少なくとも１個の水酸基を有するものであればよいが、例えば、下記一般式（５）で表わされる化合物が挙げられる。

[0033] [化2]



[0034] （一般式（５）中、Ｒ１３、Ｒ１４は、それぞれ同一又は別個に炭素原子１～１２のアルキル基、アルケニル基、ベンジル基または水酸基を表す）一般式（６）で表わされる構造を有するなかで、特に、密着性および作業性に優れることからリン酸が好ましい。

[0035] 炭素数が３～５であるモノカルボン酸（Ｂ３）としては、例えば、プロピオン酸、乳酸、酪酸、吉草酸等の飽和カルボン酸類やアクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、チグリン酸、３，３－ジメチルアクリル酸またはペンテン酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸類が挙げられる。

[0036] これらの中でも、得られるリン酸変性エポキシ樹脂の安定性の観点から、エチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましく、アクリル酸および／またはメタクリル酸が特に好ましい。

[0037] エポキシ樹脂（Ｂ１）と燐原子に結合した水酸基を有する化合物（Ｂ２）

との反応は、特に条件が制限されるものではなく、両者を無触媒化に常温で緩やかに反応させて目的物を得ることができる。しかし、特に、溶媒及び触媒の存在下または不存在下で５０～２００℃好ましくは、８０～１４０℃で反応させ、リン酸変性エポキシ樹脂（Ｂ－Ｅｐ）を得ることがより好ましい。

[0038] この際、エポキシ樹脂（Ｂ１）中に存在するエポキシ基の１．０モルに対し、燐原子に結合した水酸基を有する化合物（Ｂ２）中の水酸基のモル数の合計が、０．９～１．０モルとなるような比率であることが、得られるリン変性エポキシ樹脂（Ｂ－Ｅｐ）の安定性が良好となることから好ましい。

[0039] また、モノカルボン酸を併用する場合においては、前記エポキシ樹脂（Ｂ１）中に存在するエポキシ基の１．０モルに対し、カルボン酸中のカルボキシル基のモル数と燐原子に結合した水酸基を有する化合物中の燐原子に結合した水酸基のモル数の合計が、０．９～１．０モルとなるように調整することが好ましい。

[0040] モノカルボン酸を併用する場合、リン酸変性エポキシ樹脂（Ｂ－Ｅｐ）を製造する方法としては、例えば、下記の（１）～（３）の方法が挙げられる。

[0041] 下記の方法では、必要に応じて、有機溶媒、触媒等を用いてもよい。

（１）エポキシ樹脂（Ｂ１）と炭素数が３～５のモノカルボン酸（Ｂ３）と燐原子に結合した水酸基を有する化合物（Ｂ２）とを一括で仕込んで反応させる方法。

（２）前記エポキシ樹脂と前記カルボン酸とを反応させ、次いで前記リン化合物を反応させる方法

（３）前記エポキシ樹脂と前記リン化合物を反応させ、次いで、前記カルボン酸とを反応させる方法

[0042] これらの中でも、前記（２）の方法が、反応効率の点から好ましい。また、前記触媒としては、トリフェニルホスフィンやアミン化合物等のエポキシ基と酸との反応に用いられる物質を用いることが好ましい。

[0043] 前記一般式（４）、（５）で表わされる化合物は、燐原子に結合した水酸基を有する化合物を２価の水酸基含有化合物で変性したリン酸変性エステル化合物（Ｂ－Ｅｓ）である。

[0044] 本発明のラミネート用接着剤組成物では、金属層およびプラスチック層への密着性が両立することから接着性により優れ、更に、接着剤の貯蔵安定性および作業性の観点から、ポリオレフィン樹脂（Ａ）１００重量部に対して、リン酸変性化合物（Ｂ）を０．１～３０重量部の割合で配合することが好ましい。

[0045] 本発明に用いるエポキシ樹脂（Ｃ）としては、前記のリン酸変性エポキシ樹脂（Ｂ－Ｅｐ）を製造する際に用いるエポキシ樹脂（Ｂ１）を用いることができる。

[0046] 特に、エポキシ樹脂（Ｃ）は、接着性および耐電解質性が向上することから、酸変性ポリオレフィン樹脂と組み合わせて使うことがより好ましい。これは、架橋密度が高くなり、電解質の浸透を抑制するためであると考える。

[0047] 本発明のラミネート用接着剤組成物では、接着性および耐電解質性と耐ブロッキング性を両立できることから、ポリオレフィン樹脂（Ａ）１００重量部に対して、エポキシ樹脂（Ｃ）を０．１～３０重量部の割合で配合することがより好ましい。

[0048] 本発明に用いるポリイソシアネート化合物（Ｄ）としては、イソシアネート基を分子内に少なくとも２つ有する化合物が挙げられる。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、１，３－（イソシアナートメチル）シクロヘキサン、１，５－ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートなどのポリイソシアネート；これらのポリイソシアネートのアダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体などのポリイソシアネー

トの誘導体などが挙げられる。

[0049] 特に、ポリイソシアネート化合物（Ｄ）は、接着性および耐電解質性が優れることから、水酸基変性ポリオレフィン樹脂と組み合わせて使用することがより好ましい。

[0050] 本発明のラミネート用接着剤組成物に用いる有機溶剤としては、前記のポリオレフィン樹脂（Ａ）、リン酸変性化合物（Ｂ）が溶解あるいは分散できれば特に限定されないが、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルケチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも乾燥性、作業性に優れることから、エステル系溶剤が好ましい。

[0051] 本発明のラミネート用接着剤組成物は、必要に応じての他の添加剤などを含有させてもよい。添加剤としては、フィルムやコーティング膜などを形成する樹脂組成物に一般に使用されている添加剤などが挙げられる。添加剤としては、例えば、レベリング剤；コロイド状シリカ、アルミナゾルなどの無機微粒子；ポリメチルメタクリレート系の有機微粒子；消泡剤；タレ性防止剤；シランカップリング剤；粘性調整剤；紫外線吸収剤；金属不活性化剤；過酸化物分解剤；難燃剤；補強剤；可塑剤；潤滑剤；防錆剤；蛍光性増白剤；無機系熱線吸収剤；防炎剤；帯電防止剤；脱水剤などが挙げられる。

[0052] 本発明の積層体は、本発明のラミネート用接着剤組成物を、アルミニウム箔等の金属層とポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンシート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルなどの１種または数種のプラスチック層とを張り合わせて得られるものである。

[0053] そして、本発明のラミネート用接着剤組成物は、例えば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、芳香族系炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素等の適当な溶剤または分散剤に任意の割合で溶解／分散させて、ロールコート法、グラビアコート法、バーコート法等の周知の塗布方法を用いて金属箔に塗布、乾燥することにより接着層を形成することができる。

[0054] 本発明のラミネート用接着剤組成物の乾燥塗布重量は０．５～２０．０ｇ／ｍ^{2}の範囲内が好ましい。０．５ｇ／ｍ^{2}を下回ると連続均一塗布性に難点が生じ、一方、２０．０ｇ／ｍ２を越えると塗布後における溶剤離脱性も低下し、作業性が著しく低下する上に残留溶剤の問題が生じる。

[0055] 前記金属箔の一方に本発明のラミネート用接着剤組成物を塗工後、プラスチック層を重ねてドライラミネーション（乾式積層法）により貼り合わせることで、本発明の積層体が得られる。ラミネートロールの温度は室温～６０℃程度、圧力は、１０～３００ｋｇ／ｃｍ２程度が好ましい。

また、本発明の積層体は、作成後エージングを行うことが好ましい。エージング条件は、室温～１００℃で、１２～２４０時間の間であり、この間に接着強度が生じる。

[0056] 本発明の積層体は、一次または二次電池の電解液封止フィルムまたは電極部保護フィルムとして使用できるが、この場合プラスチック層側に極性有機溶媒および／または塩類等と接触させて使用する。特に極性有機溶媒および塩を含む非水電解質と接触させる状態で使用することにより、特に非水電解質電池、固体電池等の二次電池電解液封止フィルムまたは二次電池電極部保護フィルムとして好適に使用することができる。この場合、プラスチック層が対向するように折り重ねてヒートシールすることにより、電池用封止袋として使用することができる。本発明で用いている接着剤はヒートシール性に優れるため、非水電解質の漏洩を防止し、電池として長期使用が可能になる。

[0057] 前記極性有機溶媒としては、非プロトン性の極性溶媒、例えばアルキルカーボネート、エステル、ケトンなどがあげられる。具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ－ブチロラクトン、１，２－ジメトキシエタン、テトラハイドロフラン、２－メチルテトラハイドロフラン、１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソラン、メチルフォーメート、４－メチル－１，３－ジオキソメチルフ

ォーメート、メチルアセテート、メチルプロピオネートなどが挙げられる。

[0058] 塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩があげられる。電池用としては$LiPF_6$、$LiBF_4$、Ｌｉーイミド等のリチウム塩が一般的に使用される。

[0059] 非水電解質は環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、それらの混合物等の非プロトン性極性有機溶媒に前記アルカリ金属塩が０．５～３ｍｍｏｌ溶解したものである。

[0060] 本発明の積層体は前記極性溶媒および／または塩類、特にそれらの混合物である非水電解質と接触する状態で使用しても金属層、接着層、プラスチック層の層間剥離を生じることなく、長期にわたって使用することができる。

[0061] 本発明の電池は前記積層体からなる電池電解液封止フィルムまたは電池電極部保護フィルムを有する電池である。本発明の電池は、上記フィルムが層間剥離を生じず、しかも非水電解質の漏洩を防止することができるので、電池として長期間安定して使用することができる。

[0062] 以上の通り、本発明の積層体は、金属層とプラスチック層との接着力に優れるとともに極性有機溶媒または塩に対する耐久力に優れ、非水電解質等と接触しても層間剥離を生じることがない。このため、このような積層体を電池電解液封止フィルムまたは電池電極部保護フィルムとして用いた電池、および二次電池電解液封止フィルムまたは二次電池電極部保護フィルムとして用いた二次電池は、長期間安定して使用することができる。

実施例

[0063] 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明を詳細に説明する。

[0064] 合成例１（リン酸変性エポキシ樹脂（Ｂ）の合成例）

エピクロルヒドリンとビスフェノールＡより製造された「ＥＰＩＣＬＯＮ８５０」（ＤＩＣ（株）製、エポキシ当量１８５）６００部、ビスフェノールＡ２５０部から水酸化ナトリウムを触媒とし常法によりエポキシ当量９００のエポキシ樹脂を得た。キシレン／エチレングリコールモノブチルエーテル／１－ブチルアルコールをそれぞれ４００／２００／２００部に溶解後８

０℃で８９％リン酸２４部を少量ずつ滴下し、１０時間反応させ、粘度の変化がないことを確認したのち、エチレングリコールモノブチルエーテルで不揮発分が５０％となるよう調整した後、粘度（２５℃）がWのリン酸変性エポキシ樹脂（ｂ－１）を得た。

[0065] 合成例２（リン酸変性エポキシ樹脂（Ｂ）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「ｊＥＲ　１００１」（三菱化学(株)製ＢＰＡ型エポキシ樹脂　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撹拌した。１１０℃で３時間保持して反応を続行せしめて、酸価が１．０ｍｇＫＯＨ／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樹脂（ｂ－２）の溶液を得た。

[0066] （実施例１）

酸変性ポリオレフィン樹脂「ユニストール　Ｐ－４０１」（固形分酸価５５ｍｇＫＯＨ／ｇ　加熱残分８％、三井化学（株）製）１００重量部に対してリン酸変性エポキシ樹脂（ｂ－１）を２．０重量部、エポキシ樹脂「デナコール　ＥＸ－３２１」（エポキシ当量１４０　不揮発分１００％　ナガセケムテック（株）製）を１．０重量部の割合で混合分散させ、接着剤とした。

[0067] 前記接着剤を、バーコーターを用いて塗布量５．０ｇ／ｍ^2（固形分）となるように厚さ５０μｍのアルミ箔に塗布し、その後希釈溶剤を揮発させ乾燥した。接着剤が塗布されたアルミ箔の接着剤面と、厚さ７０μｍのＣＰＰ(無

延伸ポリプロピレン)フィルム（東レ（株）製「ＺＫ９３ＫＭ」）とを、ラミネートロール温度は室温、圧力３０ｋｇ／ｃｍ^2、速度２０ｍ／分の条件下でラミネートし、アルミ箔／接着層／ＣＰＰフィルム(無延伸ポリプロピレンフィルム)の層構成を有する積層体を作成した。次いで、この複合フィルムを６０℃／３日間のエージングを行い、接着剤の硬化を行って、本発明の積層体１を得た。

[0068] その他の接着剤を表１のとおりに配合し、実施例１と同様に接着剤を作成した。更に積層体１と同様の作成方法により各積層体を作成した。

[0069] 各例で得られた積層体において、接着性能ならびに耐電解質性を評価し、表１にその結果を示した。なお、各性能試験の条件は以下のとおりである。

[0070] 接着強度：（株）エー・アンド・ディー製テンシロン試験において、試料を１５ｍｍ幅にカットし、１８０°剥離強度を測定した。

[0071] 耐電解質性Ａ：積層体をエチレンカーボネートに４０℃３０日間浸漬させ、浸漬前後の接着強度の保持率から以下のとおりに評価を実施した。

○：９０％以上、△：９０～７０％、×：７０％以下

[0072] 耐電解質性Ｂ：積層体をプロピルカーボネートに４０℃３０日間浸漬させ、浸漬前後の接着強度の保持率から以下のとおりに評価を実施した。

○：９０％以上、△：９０～７０％、×：７０％以下

[0073] 比較例として、表２のとおりに配合し、実施例と同様にして積層体を作成した。さらに、その積層体を用い、接着強度、耐電解質性を評価した。

[0074]

[表1]

表１	実施例					
	1	2	3	4	5	6
ユニストール Ｐ－４０１	100	100	100			
ユニストール Ｐ－９０２				100	100	
ユニストール Ｐ－９０１						100
リン酸変性エポキシ樹脂（ｂ－１）	2.0	0.5		3.0		
リン酸変性エポキシ樹脂（ｂ－２）			2.5		8.0	
ＭＲ－２００						3.0
デナコール ＥＸ－３２１	1.0	1.0				
ＥＰＩＣＬＯＮ　860			4.5	1.0	2.5	
タケネート Ｄ－１０１						4.0
トリフェニル ホスフィン		0.8			0.8	
初期接着強度（Ｎ／１５ｍｍ）	9.5	7.8	10.3	9.7	9.8	8.3
耐電解質性Ａ	○	○	○	○	○	○
耐電解質性Ｂ	○	○	○	○	○	○

[0075]

[表2]

表２	比較例			
	１	２	３	４
ユニストール　Ｐ－４０１	100	100	100	
ユニストール　Ｐ－９０２				100
デナコール　ＥＸ－３２１	1.0	2.0		
ＥＰＩＣＬＯＮ　８６０			1.0	2.5
トリフェニルホスフィン		0.8		1.0
初期接着強度（Ｎ／１５ｍｍ）	3.3	3.6	4.2	5.0
耐電解質性Ａ	×	×	×	△
耐電解質性Ｂ	△	△	△	△

[0076] ユニストール　Ｐ－４０１（三井化学（株）製）酸変性ポリオレフィン樹脂

固形分酸価５５ｍｇＫＯＨ／ｇ　加熱残分８％

ユニストール　Ｐ－９０２（三井化学（株）製）酸変性ポリオレフィン樹脂

固形分酸価５５ｍｇＫＯＨ／ｇ　加熱残分２２％

ユニストール　Ｐ－９０１（三井化学（株）製）水酸基変性ポリオレフィン樹脂　固形分水酸基価５０ｍｇＫＯＨ／ｇ　加熱残分２２％

デナコール　ＥＸ－３２１（ナガセケムテックス（株）製）エポキシ樹脂

エポキシ当量１４０　不揮発分１００％

ＥＰＩＣＬＯＮ　860（ＤＩＣ（株）製）ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂

エポキシ当量２４０　不揮発分１００％

タケネート　Ｄ－１０１（三井武田ケミカル（株）製）ＨＤＩアダクト体

ＮＣＯ％１３　不揮発分７５％

請求の範囲

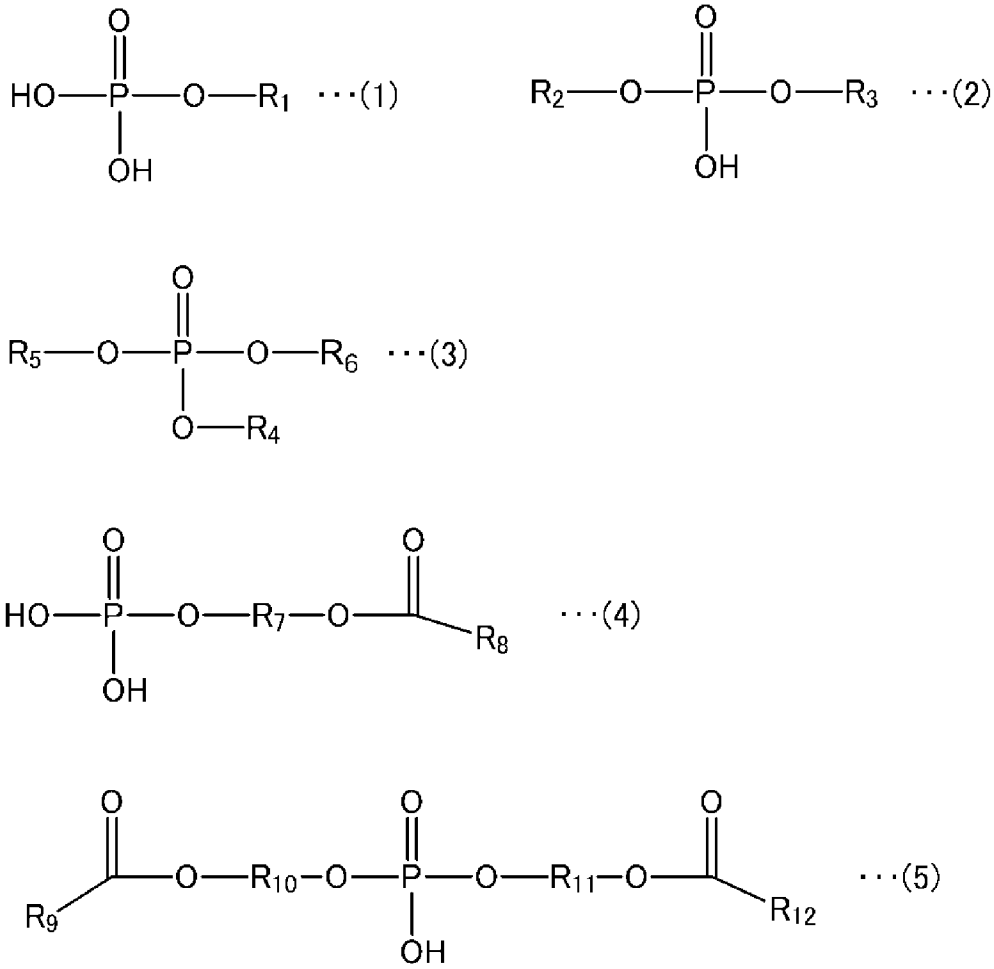
［請求項1］ 水酸基及び／又は酸基を有するポリオレフィン樹脂（Ａ）、リン酸変性化合物（Ｂ）を含有することを特徴とするラミネート用接着剤組成物。

［請求項2］ 前記ポリオレフィン樹脂（Ａ）が、１～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価を有する変性ポリオレフィン樹脂および／または１～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの水酸基価を有する変性ポリオレフィン樹脂である請求項１記載のラミネート用接着剤組成物。

［請求項3］ 前記リン酸変性化合物（Ｂ）が、下記一般式（１）、（２）、（３）、（４）及び（５）からなる群から選ばれる１種以上の化合物である請求項１記載のラミネート用接着剤組成物。

（式中のR_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6は、それぞれ独立に、数平均分子量３５０～３０００のエポキシ樹脂の残基及び／又は変性エポキシ樹脂の残基であり、R_7、R_{10}及びR_{11}は、それぞれ独立に炭素数が８以下のアルキレン基、R_8、R_9及びR_{12}は、それぞれ独立にエポキシ基、イソプロペニル基、又はビニル基を表す。）

[化1]



[請求項4] 更に、エポキシ当量が１６０～１０００であるエポキシ樹脂（Ｃ）を含む請求項１記載のラミネート用接着剤組成物。

[請求項5] ポリイソシアネート化合物（Ｄ）を含む請求項１記載のラミネート用接着剤組成物

[請求項6] 前記ポリオレフィン樹脂（Ａ）１００重量部に対して、リン酸変性化合物（Ｂ）を０．１～３０重量部の割合で配合した請求項１～５のいずれか１つに記載のラミネート用接着剤組成物。

[請求項7] 前記ポリオレフィン樹脂（Ａ）１００重量部に対して、エポキシ樹脂（Ｃ）を０．１～３０重量部の割合で配合請求項１記載のラミネート用接着剤組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１つに記載のラミネート用接着剤組成物を、

金属層とポリオレフィン樹脂層との間に使用した積層体。

［請求項9］ 請求項８記載の積層体を含む二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/075263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J123/00(2006.01)i, *B32B15/085*(2006.01)i, *C09J11/06*(2006.01)i, *C09J123/26*(2006.01)i, *C09J163/00*(2006.01)i, *C09J175/04*(2006.01)i, *H01M2/02*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09J123/00, B32B15/085, C09J11/06, C09J123/26, C09J163/00, C09J175/04, H01M2/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-269679 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 30 September 2004 (30.09.2004), claims; paragraphs [0009] to [0047]; examples & KR 10-2004-0079827 A & CN 1526784 A	1-8 9
X Y	JP 2004-339384 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 02 December 2004 (02.12.2004), claim 1; paragraphs [0017] to [0030]; examples (Family: none)	1-3,6,8 9
Y	JP 2011-256339 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims 1 to 2, 5 (Family: none)	9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 December, 2013 (13.12.13)	24 December, 2013 (24.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/075263

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-166166 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 22 June 1999 (22.06.1999), claims (Family: none)	1-8
A	JP 2008-192451 A (Sony Corp.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims & US 2008/0213659 A1 & KR 10-2008-0073241 A & CN 101241976 A	9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７５２６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J123/00(2006.01)i, B32B15/085(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J123/26(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J123/00, B32B15/085, C09J11/06, C09J123/26, C09J163/00, C09J175/04, H01M2/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2004-269679 A（東洋インキ製造株式会社）2004.09.30 特許請求の範囲、段落９－４７、実施例 & KR 10-2004-0079827 A & CN 1526784 A	1-8 9
X Y	JP 2004-339384 A（東洋インキ製造株式会社）2004.12.02 請求項１、段落１７－３０、実施例 （ファミリーなし）	1-3, 6, 8 9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １３．１２．２０１３	国際調査報告の発送日 ２４．１２．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　３７７１ 桜田　政美 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2011-256339 A（三洋化成工業株式会社）2011.12.22 請求項１－２、５、 （ファミリーなし）	9
A	JP 11-166166 A（大日本インキ化学工業株式会社）1999.06.22 特許請求の範囲 （ファミリーなし）	1-8
A	JP 2008-192451 A（ソニー株式会社）2008.08.21 特許請求の範囲 & US 2008/0213659 A1 & KR 10-2008-0073241 A & CN 101241976 A	9