

(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
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/179609 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 175/06 (2006.01) *C08G 18/42* (2006.01)
B32B 15/09 (2006.01) *B32B 7/12* (2006.01)
B32B 15/095 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/007994

(22) 国際出願日: 2020年2月27日(27.02.2020)

(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 2019-039481 2019年3月5日(05.03.2019) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小林 裕季 (KOBAYASHI Hiroki);
〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 菅野勉(KANNO Tsutomu); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 村上 倫康(MURAKAMI Noriyasu); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba

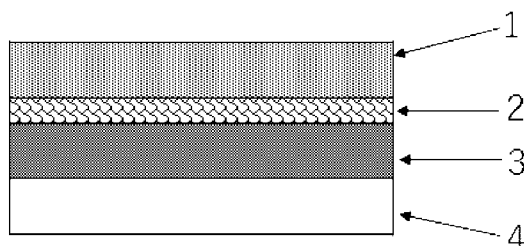
(JP). 三原 崇(MIHARA Takashi); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 中村 英美(NAKAMURA Hidemi); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 神山 達哉(KOUYAMA Tatsuya); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: ADHESIVE, ADHESIVE FOR BATTERY PACKAGING MATERIAL, LAMINATE, BATTERY PACKAGING MATERIAL, BATTERY CONTAINER, AND BATTERY

(54) 発明の名称: 接着剤、電池用包装材用接着剤、積層体、電池用包装材、電池用容器及び電池



(57) Abstract: Provided is a two-component adhesive having excellent moldability, heat-resistance, and moist-heat resistance. This two-component adhesive comprises a polyol composition (A) and a polyisocyanate composition (B), the polyol composition (A) containing: a polyester polyol (A1) which has a glass transition temperature of -30 °C to 20 °C, and is a reaction product of a polyhydric alcohol (a2) and a polybasic acid (a1) at least 30 mol% of which is an aromatic ring-containing polybasic acid (a1'); and a polyester polyol (A2) which has a glass transition temperature of 50 °C to 110 °C, and is a reaction product of a polyhydric alcohol (a4) and a polybasic acid (a3) at least 45 mol% of which is an aromatic ring-containing polybasic acid (a3'), 51 mol% or more of the aromatic ring-containing polybasic acid (a3') being a terephthalic acid, wherein the solid content mass ratio between the polyester polyol (A1) and the polyester polyol (A2) is 97/3 to 35/65.

(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, ST, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 成型性、耐熱性、耐湿熱性に優れた2液型接着剤を提供する。ガラス転移温度が -30°C 以上 20°C 以下であり、多塩基酸(a1)と多価アルコール(a2)との反応生成物であり、多塩基酸(a1)の30モル%以上が芳香族環を有する多塩基酸(a1')であるポリエステルポリオール(A1)と、ガラス転移温度が 50°C 以上 110°C 以下であり、多塩基酸(a3)と多価アルコール(a4)との反応生成物であり、多塩基酸(a3)の45モル%以上が芳香族環を有する多塩基酸(a3')であり、芳香族環を有する多塩基酸(a3')の51モル%以上がテレフタル酸であるポリエステルポリオール(A2)とを含むポリオール組成物(A)と、ポリイソシアネート組成物(B)とを含み、ポリエステルポリオール(A1)とポリエステルポリオール(A2)との固形分質量比が $97/3$ 以上 $35/65$ 以下である2液型接着剤。

明 細 書

発明の名称：

接着剤、電池用包装材用接着剤、積層体、電池用包装材、電池用容器及び電池

技術分野

[0001] 本発明は接着剤、特にリチウムイオン電池などの電池用容器や電池パックを形成するための電池用包装材用に好適な反応性接着剤、これを用いて得られる積層体、電池用包装材、電池用容器及び電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、携帯型パソコン等の電子機器の急速な普及により、リチウムイオン電池など様々なタイプの電池の需要が増大している。これらの電池は電極や電解質等の電子素子を包装材によって封止しており、包装材としては金属製の缶（金属缶）が多用されている。

[0003] 一方近年、電気自動車やハイブリッド電気自動車等の車載、家庭蓄電、パソコン、カメラ、携帯電話等の高性能化に伴い、電池には多様な形状が要求されると共に、薄型化や軽量化が求められている。しかしながら金属缶の電池用包装材では形状の多様化に対応することが困難であり、軽量化にも限界がある。そこで、多様な形状に加工が容易で薄型化や軽量化を実現し得る電池用包装材として、外層側基材層、接着剤層、金属層、及びシーラント層が順次積層されたフィルム状の積層体が提案されている。

これらフィルム状の積層体からなる電池用包装材は、電池用容器や電池パックを形成するために外層側基材層側が凸面を構成し、シーラント層側が凹面を構成するように成型される場合がある。

また、電池用包装材においては外層側基材層が外層、シーラント層が内層となり、電池の組み立て時に電池素子の周縁に位置するシーラント層同士を熱融着して電池素子を密封することにより、電池素子が封止される。

[0004] この中で車載や家庭蓄電用途の二次電池は屋外に設置され長期の耐用年数

が求められるようになっており、露天環境下でも包装材の各プラスチックフィルムや金属箔などの層間の接着性が長期的に維持され、さらに外観に異常が無いことが求められる。

[0005] これらのフィルム状の電池用包装材の特性を高めるために、プラスチックフィルムと金属層を接着させるための接着層に着目した検討が種々行われている。

例えば特許文献1には、樹脂フィルムからなる内層、第1接着剤層、金属層、第2接着剤層、及び樹脂フィルムからなる外層を備えた積層型包装材において、前記第1接着剤層及び第2接着剤層の少なくとも一方を、側鎖に活性水素基を有する樹脂、多官能イソシアネート類、及び多官能アミン化合物を含む接着剤組成物で形成することにより、より深い成型に対して信頼性の高い包装材が得られることが開示されている。

[0006] また特許文献2には、外層側樹脂フィルム層、外層側接着剤層、金属箔層、内層側接着剤層、ヒートシール層を有する電池用包装材の外層側接着剤層として、数平均分子量が10,000～100,000であり水酸基価が1～100mg KOH/gであるアクリルポリオール(A)とイソシアネート硬化剤を使用し、且つアクリルポリオール(A)由来のヒドロキシル基に対する、硬化剤中に含まれる芳香族ポリイソシアネート(B)由来のイソシアネート基の当量比 $[NCO] / [OH]$ が10～30である接着剤を使用することで、優れた成型性を有し、長期耐久性試験後においても層間の接着強度の低下がなく、層間の浮きなどの外観不良の無い電池用包装材が得られることが開示されている。

[0007] また特許文献3には、特許文献2と同構成の外層側接着剤層として、ポリエステルポリオール(A1):85～99重量%、3官能以上のアルコール成分(A2):1～15重量%を含有し、前記ポリエステルポリオール(A1)が、多塩基酸成分と多価アルコール成分とから構成される数平均分子量5000～50000のポリエステルポリオールであって、前記多塩基酸成分100モル%中、芳香族多塩基酸成分を45～95モル%含むポリオール

成分（Ａ）とイソシアネート硬化剤を使用し、且つポリオール（Ａ）由来のヒドロキシル基とカルボキシル基の合計に対する硬化剤中に含まれるイソシアネート基の当量比 $[\text{NCO}] / ([\text{OH}] + [\text{COOH}])$ が 0.5～1.0 である接着剤を使用することで、優れた成型性を有し、105℃・100%RH・168時間での高温高湿・長期耐久性試験後においても層間の接着強度の低下がなく、層間の浮きなどの外観不良の無い電池用包装材が得られることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2008-287971号公報

特許文献2：特開2014-185317号公報

特許文献3：特開2015-82354号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、優れた成型性を有し、電池素子を封止するために行うシーラント層同士の熱融着後、さらには高温高湿下での長期耐久性試験後においても層間の接着強度の低下がなく、層間の浮きなどの外観不良の無い電池用包装材を提供することを目的とする。また、電池用包装材の製造に好適な、成型性、耐熱性、及び耐湿熱性に優れた反応性の接着剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、ポリエステルポリオール（A1）とポリエステルポリオール（A2）とを含むポリオール組成物（A）と、ポリイソシアネート組成物（B）と、を含み、ポリエステルポリオール（A1）はガラス転移温度が-30℃以上20℃以下であり、多塩基酸又はその誘導体（a1）と多価アルコール（a2）との反応生成物であり、多塩基酸又はその誘導体（a1）の30モル％以上が芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a1'）であり、

ポリエステルポリオール（A 2）はガラス転移温度が5 0℃以上1 1 0℃以下であり、多塩基酸又はその誘導体（a 3）と多価アルコール（a 4）との反応生成物であり、多塩基酸又はその誘導体（a 3）の4 5モル％以上が芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 3'）であり、芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 3'）の5 1モル％以上がテレフタル酸であり、前記ポリエステルポリオール（A 1）と前記ポリエステルポリオール（A 2）との固形分質量比（ポリエステルポリオール（A 1）／ポリエステルポリオール（A 2））が、9 7／3以上3 5／6 5以下である2液型接着剤に関する。

[0011] また本発明は、複数の基材を前記記載の2液型接着剤を用いて貼り合せた積層体に関する。

[0012] また本発明は、少なくとも、外層側基材層1、接着層2、金属層3、及びシーラント層4が順次積層された電池用包装材であって、前記接着層2が前記記載の2液型接着剤の硬化物である電池用包装材に関する。

[0013] また本発明は、前記記載の電池用包装材を成型してなる電池用容器に関する。

[0014] また本発明は、前記記載の電池用容器を使用してなる電池に関する。

発明の効果

[0015] 本発明の接着剤を使用することで、優れた成型性を有し、電池素子を封止するために行うシーラント層同士の熱融着後、さらには高温高湿下での長期耐久性試験後においても層間の接着強度の低下がなく、層間の浮きなどの外観不良の無い電池用包装材を得ることができる。本発明の電池用包装材を使用してなる電池用容器により、信頼性に優れた電池が提供できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の、外層側基材層1、接着層2、金属層3、及びシーラント層4が順次積層された積層体の具体的態様の一例である。

[図2]本発明の、外層側基材層1、接着層2、金属層3、接着層5、及びシーラント層4が順次積層された積層体の具体的態様の一例である。

発明を実施するための形態

[0017] <接着剤>

本発明の接着剤は、ポリオール組成物（A）とポリイソシアネート組成物（B）とを必須成分とし、ポリオール組成物（A）がポリエステルポリオール（A1）とポリエステルポリオール（A2）とを含む2液型の接着剤である。

[0018] （ポリオール組成物（A））

（ポリエステルポリオール（A1））

本発明のポリオール組成物（A）はガラス転移温度が -30°C 以上 20°C 以下であり、多塩基酸又はその誘導体（a1）と多価アルコール（a2）とを必須原料とし、多塩基酸はその誘導体（a1）の30モル%以上が芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a1'）であるポリエステルポリオール（A1）を含む。

[0019] ポリエステルポリオール（A1）の原料として使用する多塩基酸又はその誘導体（a1）としては、マロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、2,2-ジメチルコハク酸、無水コハク酸、アルケニル無水コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の脂肪族多塩基酸；

[0020] マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジエチル、セバシン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等の脂肪族多塩基酸のアルキルエステル化物；

[0021] 1,1-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサン-1,2,4-トリ

カルボン酸－１，２－無水物、無水ハイミック酸、無水ヘット酸等の脂環族多塩基酸；

[0022] オルトフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、２，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸無水物、ナフタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、ビフェニルジカルボン酸、１，２－ビス（フェノキシ）エタン－*p*，*p*′－ジカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、５－ナトリウムスルホイソフタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸等の芳香族多塩基酸；

[0023] ジメチルテレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸ジメチル等の芳香族多塩基酸のメチルエステル化物；等が挙げられ、１種または２種以上を組み合わせ用いることができる。

[0024] 芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（*a* １′）としては、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸及びその無水物やそのメチルエステル化合物が好ましく、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸及びその酸無水物やそのメチルエステル化合物がより好ましい。

[0025] 芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（*a* １′）以外の多塩基酸はその誘導体（*a* １）としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸が好ましい。

[0026] 多価アルコール（*a* ２）としては、ジオールでも、３官能以上のポリオールでもよく、前記ジオールは、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２，２－トリメチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジメチル－３－イソプロピル－１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、３－メチル－１，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサジオール、１，４－ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘサ

ン、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール；

[0027] ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール等のエーテルグリコール；

[0028] 前記脂肪族ジオールと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の種々の環状エーテル結合含有化合物との開環重合によって得られる変性ポリエーテルジオール；

[0029] 前記脂肪族ジオールと、ラクタノイド、 ϵ -カプロラクトン等の種々のラクトン類との重縮合反応によって得られるラクトン系ポリエステルポリオール；

[0030] ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール；

[0031] ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を付加して得られるビスフェノールのアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

[0032] 前記3官能以上のポリオールは、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール；

[0033] 前記脂肪族ポリオールと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の種々の環状エーテル結合含有化合物との開環重合によって得られる変性ポリエーテルポリオール；

[0034] 前記脂肪族ポリオールと、 ϵ -カプロラクトン等の種々のラクトン類との重縮合反応によって得られるラクトン系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0035] 本発明では、積層体の外観が向上することから、多価アルコール（a 2）

として、分岐アルキレンジオールを含むことが好ましい。

[0036] 分岐アルキレンジオールは、具体的には、その分子構造内に3級炭素原子又は4級炭素原子を有するアルキレンジオールであり、例えば、1, 2, 2-トリメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-3-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール等が挙げられ、これらを単独若しくは二種類以上を併用することができる。これらのなかでも特に耐湿熱性に優れるポリエステルポリオール(A1)が得られる観点からネオペンチルグリコールが好ましい。

[0037] 本発明においては、前記ポリエステルポリオール(A1)は、多塩基酸又はその誘導体(a1)と、多価アルコール(a2)と、ポリイソシアネートとを必須原料とするポリエステルポリウレタンポリオールであってもよい。その場合に使用するポリイソシアネートは、ジイソシアネート化合物や、3官能以上のポリイソシアネート化合物が挙げられる。これらポリイソシアネートはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0038] ジイソシアネート化合物は、例えば、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；

[0039] シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；

[0040] 1, 5-ナフチレンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイ

ソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

[0041] 3官能以上のポリイソシアネート化合物は、例えば、ジイソシアネートのオリゴマー、分子内にウレタン結合部位を有するアダクト型ポリイソシアネート化合物、分子内にイソシアヌレート環構造を有するヌレート型ポリイソシアネート化合物が挙げられる。

[0042] 分子内にウレタン結合部位を有するアダクト型ポリイソシアネート化合物は、例えば、ジイソシアネート化合物と多価アルコールとを反応させて得られる。該反応で用いるジイソシアネート化合物は、例えば、前記ジイソシアネート化合物として例示した各種のジイソシアネート化合物が挙げられ、これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。また、該反応で用いるポリオール化合物は、前記多価アルコール(a2)として例示した各種のポリオール化合物や、多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0043] 分子内にイソシアヌレート環構造を有するヌレート型ポリイソシアネート化合物は、例えば、ジイソシアネート化合物とモノアルコールおよび／又はジオールとを反応させて得られる。該反応で用いるジイソシアネート化合物は、例えば、前記ジイソシアネート化合物として例示した各種のジイソシアネート化合物が挙げられ、これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。また、該反応で用いるモノアルコールとしては、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-トリデカノール、n-テトラ

デカノール、*n*－ペンタデカノール、*n*－ヘプタデカノール、*n*－オクタデカノール、*n*－ノナデカノール、エイコサノール、5－エチル－2－ノナノール、トリメチルノニルアルコール、2－ヘキシルデカノール、3，9－ジエチル－6－トリデカノール、2－イソヘプチルイソウンデカノール、2－オクチルドデカノール、2－デシルテトラデカノール等が挙げられ、ジオールとしては前記多価アルコールで例示した脂肪族ジオール等が挙げられる。これらモノアルコールやジオールはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0044] 本発明に使用するポリエステルポリオール（A 1）は多塩基酸又はその誘導体（a 1）と多価アルコール（a 2）との反応生成物であって、多塩基酸又はその誘導体（a 1）における芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 1'）の割合が30モル%以上である。これにより、保存安定性に優れた接着剤とすることができる。さらに成型性、耐熱性が向上することから多塩基酸又はその誘導体（a 1）における、芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 1'）の割合が50モル%以上であることがより好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、96モル%以上であることがより好ましい。多塩基酸又はその誘導体（a 1）の全てが芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 1'）であってもよい。

[0045] あるいは本発明に使用するポリエステルポリオール（A 1）は多塩基酸又はその誘導体（a 1）と、多価アルコール（a 2）と、ポリイソシアネートとの反応生成物であってもよく、多塩基酸又はその誘導体（a 1）における芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 1'）の割合が30モル%以上である。これにより、保存安定性に優れた接着剤とすることができる。さらに成型性、耐熱性が向上することから多塩基酸又はその誘導体（a 1）における、芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 1'）の割合が50モル%以上であることがより好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、96モル%以上であることがより好ましい。多塩基酸又はその誘導体（a 1）の全てが芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 1'）で

あってもよい。

[0046] 本発明で使用するポリエステルポリオール（A1）の水酸基価は、接着強度により優れることから、 $1 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは 3 mg KOH/g 以上であり、 30 mg KOH/g 以下である。

[0047] 本発明で使用するポリエステルポリオール（A1）の数平均分子量（ M_n ）は、接着剤用途に用いた際の接着強度により優れることから、 $2,000 \sim 100,000$ の範囲であることが好ましく、 $2,000 \sim 50,000$ がなお好ましい。数平均分子量が $2,000$ 未満である場合には硬化塗膜中の架橋密度が高くなりすぎ、積層体の外観、成型性が劣る場合がある。

一方、重量平均分子量（ M_w ）は、 $5,000 \sim 300,000$ の範囲であることが好ましく、 $10,000 \sim 200,000$ の範囲であることがなお好ましい。

[0048] 尚、本願発明において、重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）は、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される値である。

[0049] 測定装置 ; 東ソー株式会社製 HLC-8320GPC

カラム ; 東ソー株式会社製 TSKgel 4000HXL、TSKgel 3000HXL、TSKgel 2000HXL、TSKgel 1000HXL

検出器 ; RI（示差屈折計）

データ処理 ; 東ソー株式会社製 マルチステーションGPC-8020model11

測定条件 ; カラム温度 40°C

溶媒 テトラヒドロフラン

流速 0.35 ml/分

標準 ; 単分散ポリスチレン

試料 ; 樹脂固形分換算で 0.2 質量%のテトラヒドロフラン溶液を

マイクロフィルターでろ過したもの（ $100\mu\text{l}$ ）

[0050] 本発明で使用するポリエステルポリオール（A1）の固形分酸価は、特に限定はないが、 10.0mg KOH/g 以下であることが好ましい。 5.0mg KOH/g 以下であると耐湿熱性により優れ好ましい。また、固形分酸価の下限について特に制限はないが、一例として 0.5mg KOH/g 以上である。 0mg KOH/g であってもよい。

[0051] 本発明で使用するポリエステルポリオール（A1）のガラス転移温度は、 -30°C 以上 20°C 以下である。ポリエステルポリオール（A1）のガラス転移温度がこの範囲にあることで、後述するポリエステルポリオール（A2）と併用した際に、接着強度、成型性、耐熱性、耐湿熱性に優れた接着剤とすることができる。ポリエステルポリオール（A1）のガラス転移温度は、 -20°C 以上であることがより好ましく、 15°C 以下であることがより好ましい。

[0052] なお、本願発明におけるガラス転移温度は次のようにして測定した値をいう。

示差走査熱量測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製DSC-7000、以下DSCとする）を用い、試料 5mg を 30mL/min の窒素気流下で室温から 10°C/min で 200°C まで昇温した後、 10°C/min で -80°C まで冷却する。再び 10°C/min で 150°C まで昇温させてDSC曲線を測定し、二度目の昇温工程で観測される測定結果における低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点をガラス転移点とし、このときの温度をガラス転移温度とする。また、一度目の昇温で 200°C まで昇温させているが、これはポリエステルポリオール（A1）が十分に熔融する温度であればよく、 200°C では不十分である場合は適宜調整する。同様に、冷却温度も -80°C では不十分な場合（ガラス転移温度がより低い場合など）には適宜調整する。

[0053] （ポリエステルポリオール（A2））

本発明のポリオール組成物（A）はガラス転移温度が50℃以上110℃以下であり、多塩基酸又はその誘導体（a3）と多価アルコール（a4）とを必須原料とし、多塩基酸又はその誘導体（a3）の45モル%以上が芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a3'）であり、芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a3'）の51モル%以上がテレフタル酸であるポリエステルポリオール（A2）を含む。

[0054] また、ポリエステルポリオール（A2）は、多塩基酸又はその誘導体（a3）と、多価アルコール（a4）と、ポリイソシアネートとを必須原料とし、多塩基酸又はその誘導体（a3）の45モル%以上が芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a3'）であり、芳香族多価カルボン酸（a3'）の51モル%以上がテレフタル酸であるポリエステルポリウレタンポリオールであってもよい。ポリエステルポリオール（A2）の原料として用いられる多塩基酸又はその誘導体（a3）、多価アルコール（a4）、ポリイソシアネートは、ポリエステルポリオール（A1）の原料と同様のものを用いることができる。

[0055] 多塩基酸又はその誘導体（a3）に占める芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a3'）の割合は70モル%以上であることがより好ましく、96モル%以上であることがさらに好ましい。多塩基酸又はその誘導体（a3）の全てが芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a3'）であってもよい。

[0056] また、芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a3'）に占めるテレフタル酸の割合は65モル%以上であることがより好ましく、70モル%以上であることがより好ましい。芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a3'）の全てがテレフタル酸であってもよい。芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a3'）に占めるテレフタル酸の割合が大きくなるほど耐熱性、耐湿熱性が向上するが、ポリオール組成物（A）の保存安定性が低下するとともに、接着剤とした際に基材への濡れ性が低下する。これらのバランスを重視する場合には、テレフタル酸の割合を95モル%以下とすること

が好ましく、90モル%以下とすることがより好ましい。

[0057] 芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 3'）以外の多塩基酸又はその誘導体（a 3）としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸が好ましく挙げられる。テレフタル酸と併用する芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 3'）としてはオルトフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸及びその無水物やそのメチルエステル化合物が好ましく挙げられる。

[0058] 多価アルコール（a 4）としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等が好ましく用いられる。

[0059] 本発明で使用するポリエステルポリオール（A 2）の水酸基価は、接着強度により優れることから、1～40 mg KOH/g の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～30 mg KOH/g であり、3～25 mg KOH/g の範囲が最も好ましい。

[0060] 本発明で使用するポリエステルポリオール（A 2）の数平均分子量（M_n）は、接着剤用途に用いた際の接着強度により優れることから、3,000～100,000 の範囲であることが好ましく、3,500～50,000 がより好ましく、4,000～30,000 が最も好ましい。数平均分子量が3,000未満である場合には積層体の外観、成型加工性が劣る場合がある。

一方、重量平均分子量（M_w）は、5,000～300,000 の範囲であることが好ましく、10,000～200,000 の範囲であることがなお好ましい。

[0061] 本発明で使用するポリエステルポリオール（A 2）の固形分酸価は、特に限定はないが、10.0 mg KOH/g 以下であることが好ましい。5.0 mg KOH/g 以下であると接着剤用途に用いた際の耐湿熱性により優れ好ましい。また、固形分酸価の下限について特に制限はないが、一例として0.5 mg KOH/g 以上である。0 mg KOH/g であってもよい。

[0062] 本発明で使用するポリエステルポリオール（A 2）のガラス転移温度は、

50℃以上110℃以下である。ポリエステルポリオール（A2）のガラス転移温度がこの範囲にあることで、ポリエステルポリオール（A1）と併用した際に、接着強度、成型性、耐熱性、耐湿熱性に優れた接着剤とすることができる。ポリエステルポリオール（A2）のガラス転移温度は60℃以上であることがより好ましく、65℃以上であることがより好ましい。また、ポリエステルポリオール（A2）のガラス転移温度は100℃以下であることがより好ましく、90℃以下であることがより好ましい。

[0063] このようなポリエステルポリオール（A2）をポリエステルポリオール（A1）と併用することにより接着性、加工性、耐熱性、耐湿熱性が優れた接着剤となる理由は定かではないが、次のように推察される。

ポリエステルポリオール（A2）はテレフタル酸が要因となって結晶性が、そうでない場合も結晶性に近い性質を示し、ガラス転移温度を超えた後も凝集力を発揮する。またポリエステルポリオール（A1）とポリエステルポリオール（A2）とはその骨格、ガラス転移温度差に由来して適度な相溶性があり、共存下ではポリエステルポリオール（A1）が海、ポリエステルポリオール（A2）が島の海島構造のような状態となっており、微視的には2液型接着剤の硬化塗膜の物性は均一ではなく、物性が異なる部位が点在していると考えられる。このためポリエステルポリオール（A1）の優れた基材への濡れ性、接着性、成型性が発揮されるとともに、高温、高湿下で硬化塗膜のポリエステルポリオール（A1）に由来する部位の粘弾性が低下した場合にも、ポリエステルポリオール（A2）に由来する部位が擬似的にフィラーのような役割を果たし、良好な接着性を示すと考えられる。

[0064] ポリエステルポリオール（A1）、ポリエステルポリオール（A2）の合成にあたり、多塩基酸又はその誘導体と多価アルコールとの反応、あるいは多塩基酸又はその誘導体と多価アルコールとポリイソシアネートとの反応は、公知の方法で行えばよい。

[0065] 例えば多塩基酸又はその誘導体と前記多価アルコールとの反応は、重縮合反応で行うことができる。また多塩基酸又はその誘導体と前記多価アルコー

ルと前記ポリイソシアネートとの反応は、多塩基酸又はその誘導体と前記多価アルコールとを前記方法で反応させたポリエステルポリオールと前記ポリイソシアネートとを、必要に応じて公知慣用のウレタン化触媒の存在下で反応させることで、本発明のポリエステルポリオール（A1）、ポリエステルポリオール（A2）を得ることができる。

[0066] 多塩基酸又はその誘導体と多価アルコールとのエステル化反応は、多塩基酸又はその誘導体と、多価アルコールと、重合触媒とを攪拌機、精留設備を備える反応容器に仕込み、攪拌しながら、常圧で130℃程度まで昇温させる。その後、130～260℃の範囲の反応温度で、1時間に5～10℃の割合で昇温させながら生成する水を留去させる。4～12時間エステル化反応させた後、常圧から1～300torrの範囲内まで徐々に減圧度を上げながら、余剰の多価アルコールを留去、反応を促進させることでポリエステルポリオール（A1）、ポリエステルポリオール（A2）を製造することができる。

[0067] エステル化反応に用いる重合触媒としては、周期律表の2族、4族、12族、13族、14族、15族からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属、またはその金属の化合物からなる重合触媒が好ましい。かかる金属またはその金属化合物からなる重合触媒としては、Ti、Sn、Zn、Al、Zr、Mg、Hf、Ge等の金属、これらの金属の化合物、より具体的にはチタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、チタンオキシアセチルアセトナート、オクタン酸スズ、2-エチルヘキサンスズ、アセチルアセトナート亜鉛、4塩化ジルコニウム、4塩化ジルコニウムテトラヒドロフラン錯体、4塩化ハフニウム、4塩化ハフニウムテトラヒドロフラン錯体、酸化ゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム等が挙げられる。

[0068] エステル化反応に用いることができる重合触媒の市販品としては、マツモトファインケミカル社製のオルガチックSTAシリーズ、TCシリーズ、ZAシリーズ、ZCシリーズ、ALシリーズ、日東化成社製の有機錫系触媒、無機金属触媒、無機錫化合物が好ましく挙げられる。

- [0069] これらの重合触媒の使用量は、エステル化反応を制御でき、かつ良好な品質のポリエステルポリオール（A1）、ポリエステルポリオール（A2）が得られるのであれば特に制限はされないが、一例として多塩基酸又はその誘導体と多価アルコールとの合計量に対して10～1000ppmであり、好ましくは20～800ppmである。ポリエステルポリオール（A1）、ポリエステルポリオール（A2）の着色を抑制するため、30～500ppmであることがさらに好ましい。
- [0070] また、本発明で使用するポリエステルポリウレタンポリオールは、上述した方法で得られるポリエステルポリオールをポリイソシアネートで鎖伸長して得られる。具体的な製造方法としては、ポリエステルポリオールと、ポリイソシアネートと、鎖伸長触媒と、必要に応じて用いられるポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの良溶媒とを反応容器に仕込み、60～90℃の反応温度で攪拌する。用いるポリイソシアネートに由来するイソシアネート基が実質的に残存しなくなるまで反応を行い本発明で使用するポリエステルポリウレタンポリオールを得る。
- [0071] 前記鎖伸長触媒としては、通常のウレタン化触媒として使用される公知公用の触媒を用いることができる。具体的には、有機錫化合物、有機カルボン酸錫塩、鉛カルボン酸塩、ビスマスカルボン酸塩、チタン化合物、ジルコニウム化合物等が挙げられ、単独または併用して用いることができる。前記鎖伸長触媒の使用量としては、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの反応を十分促進させる量であればよく、具体的には、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの合計量に対して、5.0質量%以下が好ましい。触媒による樹脂への加水分解や着色を抑制するために、1.0質量%以下がより好ましい。更にこれら鎖伸長触媒は後述するポリエステルポリオール（A1）およびポリエステルポリオール（A2）とイソシアネート組成物（B）との硬化触媒としての作用を考慮して使用しても良い。
- [0072] イソシアネート基の残量の確認方法としては、赤外吸収スペクトル測定により、イソシアネート基に由来する吸収スペクトルである 2260 cm^{-1} 付

近に観察される吸収ピークの有無の確認や、滴定法によるイソシアネート基の定量が挙げられる。

[0073] ポリエステルポリウレタンポリオール（A）の製造に用いられる良溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン等が挙げられる。単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0074] ポリオール組成物（A）における、ポリエステルポリオール（A1）とポリエステルポリオール（A2）との固形分質量比（ポリエステルポリオール（A1）／ポリエステルポリオール（A2））は、97／3以上35／65以下である。ポリエステルポリオール（A2）の比率が少なすぎると良好な耐熱性や耐湿熱性が得られない。ポリエステルポリオール（A2）の比率が多すぎると、接着時に加熱しないと接着強度が低下したり、成型性が低下したりして、生産性が低下するおそれがある。接着性、成型性、耐熱性、耐湿熱性と生産性との兼ね合いを考慮すると、ポリエステルポリオール（A1）とポリエステルポリオール（A2）との固形分質量比は97／3～75／25であることが好ましい。一方、接着性、成型性、耐熱性、耐湿熱性を重視する場合には75／25～35／65であることが好ましい。

[0075] （ポリイソシアネート組成物（B））

本発明で使用するポリイソシアネート組成物（B）は、イソシアネート化合物（B）を含む。イソシアネート化合物（B）は、一分子中に2以上のイソシアネート基を有する化合物であれば特に限定されず、各種の化合物を用いることができる。具体的には、前述のポリエステルポリオール（A1）、ポリエステルポリオール（A2）の原料で述べた各種のジイソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物のオリゴマー、各種のジイソシアネート化合物とジオール化合物とを反応させて得られるアダクト変性ジイソシアネート化合物、これらのビウレット変性体、アロファネート変性体や、各種3官能以上のポリイソシアネート化合物を使用することができる。これらイソシアネート化合物（B）はそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用

しても良い。

[0076] (接着剤 その他の成分)

本発明の接着剤は、本発明の効果を損なわない範囲において、他の成分を併用することができる。例えばポリオール組成物 (A) には、ポリエステルポリオール (A 1)、ポリエステルポリオール (A 2) の他、ポリカーボネートポリオール化合物を含有することが好ましい。この時、ポリエステルポリオール (A 1) 及びポリエステルポリオール (A 2) の総量とポリカーボネートポリオール化合物との配合比率は、各種の基材に対する接着性が高く、耐湿熱性にも優れる接着剤となることから、両者の合計質量に対しポリエステルポリオール (A 1) 及びポリエステルポリオール (A 2) の総質量が 30～99.5 質量%の範囲であることが好ましく、60～99 質量%の範囲であることが好ましい。

[0077] ポリカーボネートポリオール化合物の数平均分子量 (M_n) は、各種の基材に対する接着性が高く、耐湿熱性にも優れる接着剤となることから、300～2,000 の範囲であることが好ましい。その水酸基価は 30～250 mg KOH/g の範囲であることが好ましく、40～200 mg KOH/g の範囲であることがより好ましい。また、ポリカーボネートポリオール化合物はポリカーボネートジオール化合物であることが好ましい。

[0078] また、ポリオール組成物 (A) は、ポリエステルポリオール (A 1)、ポリエステルポリオール (A 2) の他、ポリオキシアルキレン変性ポリオール化合物を含有することが好ましい。この時、ポリエステルポリオール (A 1) 及びポリエステルポリオール (A 2) の総量とポリオキシアルキレン変性ポリオール化合物との配合比率は、各種の基材に対する接着性が高く、耐湿熱性にも優れる接着剤となることから、両者の合計質量に対しポリエステルポリオール (A 1) 及びポリエステルポリオール (A 2) の総質量が 30～99.5 質量%の範囲であることが好ましく、60～99 質量%の範囲であることが好ましい。

[0079] ポリオキシアルキレン変性ポリオール化合物の数平均分子量 (M_n) は、

各種の基材に対する接着性が高く、耐湿熱性にも優れる接着剤となることから、300～2,000の範囲であることが好ましい。その水酸基価は40～250mg KOH/gの範囲であることが好ましく、50～200mg KOH/gの範囲であることがより好ましい。また、ポリオキシアルキレン変性ポリオール化合物はポリオキシアルキレン変性ジオール化合物であることが好ましい。

[0080] 本発明で用いる前記ポリオール組成物（A）は、ポリエステルポリオール（A1）、ポリエステルポリオール（A2）の他、その他の樹脂成分を含有しても良い。その他の樹脂成分を用いる場合には、主剤の総質量に対し50質量%以下で用いることが好ましく、30質量%以下で用いることが好ましい。その他の樹脂成分の具体例としては、エポキシ樹脂が挙げられる。前記エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等のビフェニル型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。これらの中でも、各種の基材に対する接着性が高く、耐湿熱性にも優れる接着剤となることから、ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

[0081] 前記エポキシ樹脂の数平均分子量（Mn）は、各種の基材に対する接着性が高く、耐湿熱性にも優れる接着剤となることから、300～2,000の範囲であることが好ましい。また、そのエポキシ当量は、150～1000g/当量の範囲であることが好ましい。

[0082] 前記エポキシ樹脂を用いる場合、ポリエステルポリオール（A1）及びポリエステルポリオール（A2）の総量とエポキシ樹脂との配合比率は、各種の基材に対する接着性が高く、耐湿熱性にも優れる接着剤となることから、両者の合計質量に対してポリエステルポリオール（A1）及びポリエステルポリオール（A2）の総質量が30～99.5質量%の範囲であることが好

ましく、60～99質量%の範囲であることが好ましい。

[0083] 本発明で用いる前記ポリオール組成物（A）は粘着付与剤を含有していても良い。粘着付与剤としては、例えば、ロジン系又はロジンエステル系粘着付与剤、テルペン系又はテルペンフェノール系粘着付与剤、飽和炭化水素樹脂、クマロン系粘着付与剤、クマロンインデン系粘着付与剤、スチレン樹脂系粘着付与剤、キシレン樹脂系粘着付与剤、フェノール樹脂系粘着付与剤、石油樹脂系粘着付与剤、ケトン樹脂系粘着付与剤などが挙げられる。ケトン樹脂系粘着付与剤、ロジン系またはロジンエステル系粘着付与剤が好ましく、ケトン樹脂系粘着付与剤がより好ましい。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。粘着付与剤を用いる場合、ポリエステルポリオール（A1）と粘着付与剤との合計質量に対しポリエステルポリオール（A1）の総質量が80～99.99質量%であることが好ましく、85～99.9質量%であることがより好ましい。

[0084] ロジン系又はロジンエステル系としては、重合ロジン、不均化ロジン、水素添加ロジン、マレイン化ロジン、フマル化ロジン、及びこれらのグリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル、メチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、エチレングリコールエステル、ジエチレングリコールエステル、トリエチレングリコールエステルなどがあげられる。

[0085] テルペン系又はテルペンフェノール系としては、低重合テルペン系、 α -ピネン重合体、 β -ピネン重合体、テルペンフェノール系、芳香族変性テルペン系、水素添加テルペン系などがあげられる。

[0086] 石油樹脂系としては、ペンテン、ペンタジエン、イソプレンなどから得られる炭素数5個の石油留分を重合した石油樹脂、インデン、メチルインデン、ビニルトルエン、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレンなどから得られる炭素数9個の石油留分を重合した石油樹脂、前記各種モノマーから得られるC5-C9共重合石油樹脂及びこれらを水素添加した石油樹脂、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンから得られる石油樹脂；並びにそれらの石油樹脂の水素化物；それらの石油樹脂を無水マレイン酸、マ

レイン酸、フマル酸、（メタ）アクリル酸、フェノールなどで変性した変性石油樹脂などを例示できる。

[0087] フェノール樹脂系としては、フェノール類とホルムアルデヒドの縮合物を使用できる。該フェノール類としては、フェノール、*m*-クレゾール、3,5-キシレノール、*p*-アルキルフェノール、レゾルシンなどが挙げられ、これらフェノール類とホルムアルデヒドをアルカリ触媒で付加反応させたレゾールや、酸触媒で縮合反応させて得られるノボラックなどが例示できる。また、ロジンにフェノールを酸触媒で付加させ熱重合することにより得られるロジンフェノール樹脂なども例示できる。

[0088] ケトン樹脂としては公知慣用のものを挙げるができるが、ホルムアルデヒド樹脂、シクロヘキサノン・ホルムアルデヒド樹脂また、ケトンアルデヒド縮合樹脂等を好適に用いることができる。

[0089] 粘着付与剤は種々の軟化点を有するものが得られるが、前記ポリオール組成物（A）を構成する他の樹脂と混合した場合の相溶性、色調や熱安定性などの点から軟化点が70～160℃、好ましくは80～100℃のケトン樹脂系粘着付与剤、もしくは軟化点が80～160℃、好ましくは90～110℃のロジン系樹脂及びその水素添加誘導体が好ましく、軟化点が70～160℃、好ましくは80～100℃のケトン樹脂系粘着付与剤がより好ましい。また、酸価が2～20 mg KOH/g、水酸基価が10 mg KOH/g以下のケトン樹脂系粘着付与剤、水添ロジン系粘着付与剤であることが好ましく、酸価が2～20 mg KOH/g、水酸基価が10 mg KOH/g以下のケトン樹脂系粘着付与剤がより好ましい。

[0090] 本発明の接着剤において、更に別の良好な態様として、公知のリン酸類又はその誘導体が併用できる。これによって、接着剤の初期接着性が更に向上し、トンネリング等のトラブルを解消することができる。

[0091] ここで使用されるリン酸類又はその誘導体としては、例えば次亜リン酸、亜リン酸、オルトリン酸、次リン酸等のリン酸類、例えばメタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸、ウルトラリン酸等の縮合リン酸類、

例えばオルトリン酸モノメチル、オルトリン酸モノエチル、オルトリン酸モノプロピル、オルトリン酸モノブチル、オルトリン酸モノ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸モノフェニル、亜リン酸モノメチル、亜リン酸モノエチル、亜リン酸モノプロピル、亜リン酸モノブチル、亜リン酸モノ-2-エチルヘキシル、亜リン酸モノフェニル、オルトリン酸ジ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸ジフェニル亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジ-2-エチルヘキシル、亜リン酸ジフェニル等のモノ、ジエステル化物、縮合リン酸とアルコール類とからのモノ、ジエステル化物、例えば前記のリン酸類に、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のエポキシ化合物を付加させたもの、例えば脂肪族又は芳香族のジグリシジルエーテルに前記のリン酸類を付加させて得られるエポキシリン酸エステル類等が挙げられる。

[0092] 上記のリン酸類又はその誘導体は一種又は二種以上用いてもよい。含有させる方法としては単に混ぜ込むだけでよい。

[0093] また、本発明の接着剤において、接着促進剤を用いることもできる。接着促進剤にはシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系等のカップリング剤、エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0094] シランカップリング剤としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメチルジメトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン； β -（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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン；ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン；ヘキサメチルジシラザン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることが出来る。

- [0095] チタネート系カップリング剤としては、例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、ブチルチタネートダイマー、テトラステアリルチタネート、チタンアセチルアセトネート、チタンラクテート、テトラオクチレングリコールチタネート、チタンラクテート、テトラステアロキシチタン等を挙げることが出来る。
- [0096] また、アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げることが出来る。
- [0097] 接着促進剤としてはシランカップリング剤を用いることが好ましい。また接着促進剤の含有量（固形分）は、ポリオール組成物（A）の固形分100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、0.3質量部以上であることがより好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましく、0.7質量部以上であることがさらに好ましい。また接着促進剤の含有量（固形分）はポリオール組成物（A）の固形分100質量部に対して10質量部以下であることが好ましく、8質量部以下であることがより好ましく、5質量部以下であることがさらに好ましい。
- [0098] 本発明の接着剤において、ポリオール組成物（A）とポリイソシアネート組成物（B）との配合比は、ポリオール組成物（A）に含まれる水酸基の合計モル数 $[OH]$ と、ポリイソシアネート組成物（B）に含まれるイソシアネート基のモル数 $[NCO]$ との比 $[NCO]/[OH]$ を1.5～15.0の範囲とすることが好ましい。これにより、成型性、耐熱性、耐湿熱性に優れた2液型接着剤となる。
- [0099] 2液型接着剤に存在する過剰量のイソシアネート化合物は、湿気硬化してウレア結合を有するポリマー、オリゴマーとなり、硬化塗膜の耐熱性、耐湿熱性向上に寄与していると考えられる。従って $[NCO]/[OH]$ 比が比較的小さい場合、例えば1.5程度であると耐熱性、耐湿熱性が十分でない場合があるが、その際には例えばポリオール組成物（A）におけるポリエステルポリオール（A2）の配合量を増やすことで対処可能である。また $[NCO]/[OH]$ 比が比較的高い場合、例えば15.0程度では架橋密度や

ウレア結合を有するポリマー、オリゴマーの影響で塗膜が硬すぎ、成型性が低下する場合がある。その際にはポリオール組成物（A）におけるポリエステルポリオール（A1）の配合量を増やすことで対処可能である。2液型接着剤の設計の自由度を確保しつつ耐熱性、耐湿熱性を確実に向上させるためには、 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ 比が2.0～10であることがより好ましく、2.5～8.0であることがより好ましい。

[0100] 本発明の接着剤は、溶剤型又は無溶剤型のいずれの形態であってもよい。なお本発明でいう「溶剤型」の接着剤とは、接着剤を基材に塗工した後に、オープン等で加熱して塗膜中の有機溶剤を揮発させた後に他の基材と貼り合わせる方法、いわゆるドライラミネート法に用いられる形態をいう。ポリオール組成物（A）及びポリイソシアネート組成物（B）のいずれか一方、もしくは両方が本発明で使用する前記ポリオール組成物（A）またはポリイソシアネート組成物（B）を溶解することの可能な、溶解性の高い有機溶剤を含む。溶剤型の場合、ポリオール組成物（A）またはポリイソシアネート組成物（B）の構成成分の製造時に反応媒体として使用された有機溶剤が、更に塗装時に希釈剤として使用される場合もある。溶解性の高い有機溶剤としては、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロリド、エチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド等が挙げられる。

[0101] 本明細書において「無溶剤型」の接着剤とは、ポリオール組成物（A）及びポリイソシアネート組成物（B）が上述したような溶解性の高い有機溶剤、特に酢酸エチル又はメチルエチルケトンを実質的に含まず、接着剤を基材に塗工した後に、オープン等で加熱して溶剤を揮発させる工程を経ずに他の基材と貼り合わせる方法、いわゆるノンソルベントラミネート法に用いられる接着剤の形態を指す。ポリオール組成物（A）またはポリイソシアネート組

成物（B）の構成成分や、その原料の製造時に反応媒体として使用された有機溶剤が除去しきれずに、ポリオール組成物（A）やポリイソシアネート組成物（B）中に微量の有機溶剤が残留してしまっている場合は、有機溶剤を実質的に含まないと解される。また、ポリオール組成物（A）が低分子量アルコールを含む場合、低分子量アルコールはポリイソシアネート組成物（B）と反応して塗膜の一部となるため、塗工後に揮発させる必要はない。従ってこのような形態も無溶剤型接着剤として扱う。

[0102] 本発明の接着剤が溶剤型の場合、粘度は溶剤希釈で低減可能なため、使用する前記ポリオール組成物（A）またはポリイソシアネート組成物（B）がやや高粘度であっても使用可能である。一方無溶剤型の場合は、加温により粘度を下げるという特性上低粘度であることが重視され、粘度を下げる手段として、ポリイソシアネート組成物（B）は粘度に寄与する芳香族濃度を低減したものが多用される。

[0103] 本発明の接着剤は、紫外線吸収剤、酸化防止剤、シリコン系添加剤、フッ素系添加剤、レオロジーコントロール剤、脱泡剤、帯電防止剤、防曇剤等の各種添加剤を含有しても良い。

[0104] 本発明の接着剤の用途は特に限定されないが、接着強度、成型性、耐湿熱性、耐熱性に優れるため、一例として電池用包装材に好適に用いることができる。

[0105] <積層体>

本発明の積層体は、複数の基材を本発明の接着剤を用いてドライラミネート法やノンソルベントラミネート法にて貼り合せて得られる。基材としては、紙、オレフィン系樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、カーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂やポリエステル系樹脂から得られた合成樹脂フィルム、銅箔、アルミニウム箔の様な金属箔等が挙げられる。

[0106] 基材の膜厚は特に制限されるものではなく、例えば、 $10 \sim 400 \mu\text{m}$ から選択される。基材と接着剤との密着性を向上させるために、基材の接着剤を塗布する面に表面処理を行ってもよい。この表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、火炎処理、放射線処理等が挙げられる。

[0107] <電池用包装材>

電池用包装材は、図1に示すように、少なくとも、外層側基材層1、接着層2、金属層3、及びシーラント層4が順次積層された積層体からなる。本発明の電池用包装材において、外層側基材層1が最外層になり、シーラント層4は最内層になる。即ち、電池の組み立て時に、電池素子の周縁に位置するシーラント層4同士が熱融着して電池素子を密封することにより、電池素子が封止される。本発明の接着剤は、接着層2に使用する。また、本発明の電池用包装材は、図2に示すように、金属層3とシーラント層4との間に、これらの接着性を高める目的で、必要に応じて接着層5が設けられていてもよい。

[0108] (外層側基材層1)

本発明の電池用包装材において、外層側基材層1は最外層を形成する層である。外層側基材層1を形成する素材については、絶縁性を備えるものであれば特に制限されず、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、珪素樹脂、フェノール樹脂、及びこれらの混合物や共重合体等の樹脂フィルムが挙げられる。これらの中でも、好ましくはポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂であり、より好ましくは2軸延伸ポリエステル樹脂、2軸延伸ポリアミド樹脂である。ポリエステル樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。また、ポリアミド樹脂としては、具体的には、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6とナイロン6, 6との共重合体、ナイロン6, 10、ポリメタキシリレンアジパミド(MXD6)等が挙げられる。

[0109] 外層側基材層 1 は、1 層の樹脂フィルムから形成されていてもよいが、耐ピンホール性や絶縁性を向上させるために、2 層以上の樹脂フィルムで形成されていてもよい。外層側基材層 1 を多層の樹脂フィルムで形成する場合、樹脂フィルム同士は、接着剤または接着性樹脂などの接着成分を介して積層させればよく、使用される接着成分の種類や量等については、後述する接着層 2 又は接着層 5 の場合と同様である。なお、2 層以上の樹脂フィルムを積層させる方法としては、特に制限されず公知の方法が採用でき、例えばドライラミネーション法、サンドラミネーション法などが挙げられ、好ましくはドライラミネーション法が挙げられる。ドライラミネーション法により積層させる場合には、接着層として接着剤を用いることが好ましい。このとき、接着層の厚みとしては、例えば $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度である。

[0110] 外層側基材層 1 の厚さについては、電池用包装材が上記の物性を満たせば特に制限されないが、例えば、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $15 \sim 35 \mu\text{m}$ 程度である。

[0111] (金属層 3)

電池用包装材において、金属層 3 は、電池用包装材の強度向上の他、電池内部に水蒸気、酸素、光などが侵入することを防止するためのバリア層として機能する層である。金属層 3 を構成する金属としては、具体的には、アルミニウム、ステンレス、チタンなどが挙げられ、好ましくはアルミニウムである。金属層 3 は、金属箔や金属蒸着などにより形成することができ、金属箔により形成することが好ましく、アルミニウム箔により形成することがさらに好ましい。また、金属層 3 は、接着の安定化、溶解や腐食の防止などのために、少なくとも一方の面、好ましくは両面が化成処理されていることが好ましい。ここで、化成処理とは、金属層の表面に耐酸性皮膜を形成する処理をいう。

[0112] 金属層 3 の厚みは、電池用包装材が上記の物性を満たせば特に制限されないが、例えば、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $25 \sim 45 \mu\text{m}$ 程度とすることができる。

[0113] (シーラント層4)

本発明の電池用包装材においてシーラント層4は、最内層に該当し、電池の組み立て時にシーラント層同士が熱融着して電池素子を密封する層である。

[0114] シーラント層4に使用される樹脂成分については、熱融着可能であれば特に制限されないが、例えば、ポリオレフィン、環状ポリオレフィン、カルボン酸変性ポリオレフィン、カルボン酸変性環状ポリオレフィンが挙げられる。

[0115] 前記ポリオレフィンとしては、具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等のポリエチレン；ホモポリプロピレン、ポリプロピレンのブロックコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのブロックコポリマー）、ポリプロピレンのランダムコポリマー（例えば、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー）等のポリプロピレン；エチレンーブテンープロピレンのターポリマー；等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくはポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。

[0116] 前記環状ポリオレフィンは、オレフィンと環状モノマーとの共重合体であり、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーであるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン、スチレン、ブタジエン、イソプレン、等が挙げられる。また、前記環状ポリオレフィンの構成モノマーである環状モノマーとしては、例えば、ノルボルネン等の環状アルケン；具体的には、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン等が挙げられる。これらのポリオレフィンの中でも、好ましくは環状アルケン、更に好ましくはノルボルネンが挙げられる。

[0117] 前記カルボン酸変性ポリオレフィンとは、前記ポリオレフィンをカルボン酸でブロック重合又はグラフト重合することにより変性したポリマーである。変性に使用されるカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、アクリル酸

、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。

[0118] 前記カルボン酸変性環状ポリオレフィンとは、環状ポリオレフィンを構成するモノマーの一部を、 α 、 β —不飽和カルボン酸又はその無水物に代えて共重合することにより、或いは環状ポリオレフィンに対して α 、 β —不飽和カルボン酸又はその無水物をブロック重合又はグラフト重合することにより得られるポリマーである。カルボン酸変性される環状ポリオレフィンについては、前記と同様である。また、変性に使用されるカルボン酸としては、前記酸変性シクロオレフィンコポリマーの変性に使用されるものと同様である。

[0119] シーラント層4は、1種の樹脂成分単独で形成してもよく、また2種以上の樹脂成分を組み合わせたブレンドポリマーにより形成してもよい。更に、シーラント層4は、1層のみで形成されていてもよいが、同一又は異なる樹脂成分によって2層以上で形成されていてもよい。

[0120] また、シーラント層4の厚さとしては、電池用包装材が上記の物性を満たせば特に制限されないが、例えば、10～100 μ m程度、好ましくは20～90 μ m程度である。

[0121] (接着層5)

本発明の電池用包装材において、接着層5は、金属層3とシーラント層4を強固に接着させるために、これらの間に必要に応じて設けられる層である。

[0122] 接着層5は、金属層3とシーラント層4とを接着可能な接着剤によって形成される。接着層5に使用される接着剤としては、例えば、ポリオレフィン樹脂と多官能イソシアネートの組み合わせた接着剤、ポリオールと多官能イソシアネートとを組み合わせた接着剤、変性ポリオレフィン樹脂、複素環状化合物と硬化剤とを含有する接着剤を使用することができる。あるいは、酸変性ポリプロピレンなどの接着剤をTダイ押出し機で金属層上に溶融押出しして接着層5を形成し、前記接着層5上にシーラント層4を重ね、金属層3とシーラント層4とを貼り合わせることもできる。

接着層 2 および接着層 5 の両方がエージングを必要とする場合には、まとめてエージングすることができる。尚、エージング温度は室温～90℃とすることで、2日～2週間で硬化が完了し、成型性が発現する。

[0123] 接着層 5 の厚さについては、電池用包装材が上記の物性を満たせば特に制限されないが、例えば、0.5～50 μm 程度、好ましくは2～30 μm 程度である。

[0124] (コーティング層 6)

本発明の電池用包装材においては、意匠性、耐電解液性、耐擦過性、成型性の向上などを目的として、必要に応じて、外層側基材層 1 の上（外層側基材層 1 の金属層 3 とは反対側）にコーティング層 6 を設けてもよい。コーティング層 6 は、電池を組み立てた時に最外層に位置する層である。

[0125] コーティング層 6 は、例えば、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などにより形成することができ、2液硬化型樹脂により形成することが好ましい。コーティング層 6 を形成する2液硬化型樹脂としては、例えば、2液硬化型ウレタン樹脂、2液硬化型ポリエステル樹脂、2液硬化型エポキシ樹脂などが挙げられる。また、コーティング層 6 には、マット化剤を配合してもよい。

[0126] マット化剤としては、例えば、粒径が0.5 nm～5 μm 程度の微粒子が挙げられる。マット化剤の材質については、特に制限されないが、例えば、金属、金属酸化物、無機物、有機物等が挙げられる。また、マット化剤の形状についても、特に制限されないが、例えば、球状、繊維状、板状、不定形、バルーン状等が挙げられる。マット化剤として、具体的には、タルク、シリカ、グラファイト、カオリン、モンモリロイド、モンモリロナイト、合成マイカ、ハイドロタルサイト、シリカゲル、ゼオライト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ネオジウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化セリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸リチウム、安息香酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、

カーボンブラック、カーボンナノチューブ類、高融点ナイロン、架橋アクリル、架橋スチレン、架橋ポリエチレン、ベンゾグアナミン、金、アルミニウム、銅、ニッケル等が挙げられる。これらのマット化剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのマット化剤の中でも、分散安定性やコスト等の観点から、シリカ、硫酸バリウム、酸化チタンが好ましい。また、マット化剤には、表面に絶縁処理、高分散性処理等の各種表面処理を施してもよい。

[0127] コーティング層6を形成する方法としては、特に制限されないが、例えば、コーティング層6を形成する2液硬化型樹脂を外層側基材層1の一方の表面上に塗布する方法が挙げられる。マット化剤を配合する場合には、2液硬化型樹脂にマット化剤を添加して混合した後、塗布すればよい。

[0128] (電池用包装材の製造方法)

本発明の電池用包装材の製造方法については、所定の組成の各層を積層させた積層体を得られる限り特に制限されないが、以下の方法が例示される。

[0129] まず、外層側基材層1、接着層2、金属層3が順に積層された積層体(以下、「積層体A」と表記することもある)を形成する。積層体Aの形成は、具体的には、外層側基材層1上又は必要に応じて表面が化成処理された金属層3に、本発明の接着剤を、押出し法、グラビアコート法、ロールコート法等の塗布方法で塗布・乾燥した後に、当該金属層3又は外層側基材層1を積層させて接着層2を硬化させるドライラミネーション法によって行うことができる。

[0130] 次いで、積層体Aの金属層3上にシーラント層4を積層させる。金属層3上にシーラント層4を直接積層させる場合には、積層体Aの金属層3上に、シーラント層4を構成する樹脂成分をグラビアコート法、ロールコート法等の方法により塗布すればよい。また、金属層3とシーラント層4の間に接着層5を設ける場合には、例えば、積層体Aの金属層3上に、接着層5及びシーラント層4を共押出しすることにより積層する方法(共押出しラミネーシ

ョン法)や、別途、接着層5とシーラント層4が積層した積層体を形成し、これを積層体Aの金属層3上に熱ラミネーション法により積層する方法や、積層体Aの金属層3上に、接着層5を形成させるための接着剤を押出し法や溶液コーティングした高温で乾燥さらには焼き付ける方法等により積層させ、この接着層5上に予めシート状に製膜したシーラント層4をサーマルラミネーション法により積層する方法や、積層体Aの金属層3と、予めシート状に製膜したシーラント層4との間に、溶融させた接着層5を流し込みながら、接着層5を介して積層体Aとシーラント層4を貼り合せる方法(サンドラミネーション法)等が挙げられる。

[0131] コーティング層6を設ける場合には、外層側基材層1の金属層3とは反対側の表面にコーティング層6を積層する。コーティング層6は、例えばコーティング層6を形成する上記の樹脂を外層側基材層1の表面に塗布して形成する。なお、外層側基材層1の表面に金属層3を積層する工程と、外層側基材層1の表面にコーティング層6を積層する工程の順番は、特に制限されない。例えば、外層側基材層1の表面にコーティング層6を形成した後、外層側基材層1のコーティング層6とは反対側の表面に金属層3を形成してもよい。

[0132] 上記のようにして、必要に応じて設けられるコーティング層6／外層側基材層1／接着層2／必要に応じて表面が化成処理された金属層3／必要に応じて設けられる接着層5／シーラント層4からなる積層体が形成されるが、接着層2及び必要に応じて設けられる接着層5の接着性を強固にするために、更に、熱ロール接触式、熱風式、近又は遠赤外線式等の加熱処理に供してもよい。このような加熱処理の条件としては、例えば80～250℃で1～5分間が挙げられる。

[0133] 本発明の電池用包装材において、積層体を構成する各層は、必要に応じて、製膜性、積層化加工、最終製品2次加工(パウチ化、エンボス成型)適性等を向上又は安定化するために、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理を施していてもよい。

[0134] <電池用容器>

本発明の電池用容器は、前述の電池用包装材を用い、外層側基材層 1 が凸面を構成し、シーラント層 4 が凹面を構成するように成型して得ることができる。

なお凹部の成型方法としては、以下のような方法がある。

- ・加熱圧空成型法：電池用包装材を高温、高圧のエアが供給される孔を有する下型と、ポケット形状の凹部を有する上型に挟み、加熱軟化させながらエアを供給して凹部を形成する方法。

- ・プレヒーター平板式圧空成型法：電池用包装材を加熱軟化させた後、高圧のエアが供給される孔を有する下型と、ポケット形状の凹部を有する上型に挟み、エアを供給して凹部を形成する方法。

- ・ドラム式真空成型法：電池用包装材を加熱ドラムで部分的に加熱軟化後、ポケット形状の凹部を有するドラムの該凹部を真空引きして凹部を成型する方法。

- ・ピン成型法：底材シートを加熱軟化後ポケット形状の凹凸金型で圧着する方法。

- ・プレヒータープラグアシスト圧空成型法：電池用包装材を加熱軟化させた後、高圧のエアが供給される孔を有する下型と、ポケット形状の凹部を有する上型に挟み、エアを供給して凹部を形成する方法であって、成型の際に、凸形状のプラグを上昇及び降下をさせて成型を補助する方法。

[0135] なかでも、加熱真空成型法であるプレヒータープラグアシスト圧空成型法が、成型後の底材の肉厚が均一に得られるという点で好ましいものである。

[0136] (電池用包装材の用途)

本発明の電池用包装材は、正極、負極、電解質等の電池素子を密封して収容する電池用容器として使用される。

[0137] 具体的には、少なくとも正極、負極、及び電解質を備えた電池素子を、本発明の電池用包装材で、前記正極及び負極の各々に接続された金属端子が外側に突出させた状態で、電池素子の周縁にフランジ部（シーラント層同士が

接触する領域）が形成できるようにして被覆し、前記フランジ部のシーラント層同士をヒートシールして密封させることによって、電池用包装材を使用した電池が提供される。なお、本発明の電池用包装材を用いて電池素子を收容する場合、本発明の電池用包装材のシーラント部分が内側（電池素子と接する面）になるようにして用いられる。

[0138] 本発明の電池用包装材は、一次電池、二次電池のいずれに使用してもよいが、好ましくは二次電池に使用することができる。本発明の電池用包装材が適用される二次電池の種類については、特に制限されず、例えば、リチウムイオン電池、リチウムイオンポリマー電池、鉛蓄電池、ニッケル・水素蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・鉄蓄電池、ニッケル・亜鉛蓄電池、酸化銀・亜鉛蓄電池、金属空気電池、多価カチオン電池、コンデンサー、キャパシター等が挙げられる。これらの二次電池の中でも、本発明の電池用包装材の好適な適用対象として、リチウムイオン電池及びリチウムイオンポリマー電池が挙げられる。

実施例

[0139] 以下、本発明を具体的な合成例、実施例を挙げてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」をそれぞれ表す。

[0140] <ポリエステルポリオール調整>

（合成例1） ポリエステルポリオール（A1-1）の合成

イソフタル酸790.8部、テレフタル酸339.4部、無水トリメリット酸20.0部、1,6-ヘキサンジオール738.0部、ネオペンチルグリコール107.4部を用い、定法に従いポリエステルポリオールを合成した。得られたポリエステルポリオールを酢酸エチルで樹脂固形分58%に希釈して、数平均分子量（ M_n ）が7,900、重量平均分子量（ M_w ）が25,700、樹脂水酸基価（固形分換算）が22.2mg KOH/g、樹脂酸価（固形分換算）が0.82mg KOH/g、ガラス転移温度（ T_g ）が

7. 3℃のポリエステルポリオール（A 1-1）を得た。

[0141] （合成例2） ポリエステルポリオール（A 1-2）の合成

イソフタル酸191.5部、アジピン酸252.5部、1,6-ヘキサジオール243.0部、ネオペンチルグリコール16.6部、PM-8701L（日本乳化剤株式会社、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物）296.5部を用い、定法に従いポリエステルポリオールを合成した。得られたポリエステルポリオールを酢酸エチルで樹脂固形分60%に希釈して、数平均分子量（Mn）が2,820、重量平均分子量（Mw）が12,550、樹脂水酸基価（固形分換算）が26.6mg KOH/g、樹脂酸価（固形分換算）が0.81mg KOH/g、ガラス転移温度（Tg）が-15.6℃のポリエステルポリオール（A 1-2）を得た。

[0142] （合成例3） ポリエステルポリオール（A 2-1）の合成

テレフタル酸697.2部、エチレングリコール72.9部、1,2-プロピレングリコール229.9部を用い、定法に従いポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオールをメチルエチルケトンで樹脂固形分30%に希釈して、数平均分子量（Mn）が8,400、重量平均分子量（Mw）が61,300、樹脂水酸基価（固形分換算）が5.0mg KOH/g、樹脂酸価（固形分換算）が4.0mg KOH/g、ガラス転移温度が84℃のポリエステルポリオール（A 2-1）を得た。

[0143] （合成例4） ポリエステルポリオール（A 2-2）の合成

イソフタル酸167.6部、テレフタル酸530.8部、1,2-プロピレングリコール220.7部、エチレングリコール80.9部を用い、定法に従いポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオールをメチルエチルケトンで樹脂固形分30%に希釈して、数平均分子量（Mn）が5,400、重量平均分子量（Mw）が63,200、樹脂水酸基価（固形分換算）が5.0mg KOH/g、樹脂酸価（固形分換算）が2.0mg KOH/g、ガラス転移温度が79℃のポリエステルポリオール（A 2-2）を得た。

[0144] (合成例5) ポリエステルポリオール (A2-3) の合成

イソフタル酸278.7部、テレフタル酸318.5部、セバシン酸80.8部、ネオペンチルグリコール183.1部、エチレングリコール138.9部を用い、定法に従いポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオールをメチルエチルケトンで樹脂固形分30%に希釈して、数平均分子量 (M_n) が3,600、重量平均分子量 (M_w) が40,500、樹脂水酸基価 (固形分換算) が5.0 mg KOH/g、樹脂酸価 (固形分換算) が2.0 mg KOH/g、ガラス転移温度が47℃のポリエステルポリオール (A2-3) を得た。

[0145] (合成例6) ポリエステルポリオール (A2-4) の合成

イソフタル酸332.17部、テレフタル酸332.15部、ネオペンチルグリコール216.6部、エチレングリコール119.1部を用い、定法に従いポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオールをメチルエチルケトンで樹脂固形分30%に希釈して、数平均分子量 (M_n) が11,400、重量平均分子量 (M_w) が45,800、樹脂水酸基価 (固形分換算) が6.0 mg KOH/g、樹脂酸価 (固形分換算) が2.0 mg KOH/g、ガラス転移温度が67℃のポリエステルポリオール (A2-4) を得た。

[0146] 前記合成例で得たポリエステルポリオールの物性を表1に示す。

[0147] [表1]

	A	B	C	D	E	F	G
ポリエステルポリオール(A1-1)	7,900	25,700	22.2	0.82	7.3	100	29.5
ポリエステルポリオール(A1-2)	2,820	12,550	26.6	0.81	-15.6	40	0
ポリエステルポリオール(A2-1)	8,400	61,300	5.0	4.0	84.0	100	100
ポリエステルポリオール(A2-2)	5,400	63,200	5.0	2.0	79.0	100	76
ポリエステルポリオール(A2-3)	3,600	40,500	5.0	2.0	47.0	90	53.3
ポリエステルポリオール(A2-4)	114,00	45,800	6.0	2.0	67.0	100	50

A : 数平均分子量

B : 重量平均分子量

C : 固形分水酸基価 (mg KOH/g)

D : 固形分酸価 (mg KOH / g)

E : ガラス転移温度 (°C)

F : 合成に用いた多塩基酸又はその誘導体に占める芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体の配合量 (モル%)

G : 芳香族環を有する多塩基酸またはその誘導体に占めるテレフタル酸の配合量 (モル%)

[0148] 前記合成例で得たポリエステルポリオールは以下のように測定した。

(分子量測定法)

測定装置 ; 東ソー株式会社製 HLC-8320GPC

カラム ; 東ソー株式会社製 TSKgel 4000HXL、TSKgel 3000HXL、TSKgel 2000HXL、TSKgel 1000HXL

検出器 ; RI (示差屈折計)

データ処理 ; 東ソー株式会社製 マルチステーションGPC-8020mode III

測定条件 ; カラム温度 40°C

溶媒 テトラヒドロフラン

流速 0.35 ml / 分

標準 ; 単分散ポリスチレン

試料 ; 樹脂固形分換算で0.2質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの (100 μl)

[0149] (酸価測定法)

試料5.0gを精秤し、中性溶剤30mLを加えて溶解させ、0.1mol / L水酸化カリウム溶液(メタノール性)を用いて滴定した。指示薬にはフェノールフタレインを用いた。測定結果は、試料1gを中和するために要した水酸化カリウムの量に換算し、単位はmg KOH / gとした。

[0150] (水酸基価測定法)

試料4. 0 g (固形分換算)を精秤し、無水酢酸／ピリジン (容量比 1／19) からなるアセチル化剤 25 mLを加え、密閉して100℃で1時間加熱した。アセチル化後、イオン交換水 10 mLとテトラヒドロフラン 100 mLを加え、0.5 mol/L 水酸化カリウム溶液 (アルコール性) を用いて滴定した。指示薬にはフェノールフタレインを用いた。測定結果は、試料 1 g をアセチル化させたときに生じる酢酸を中和するために要した水酸化カリウムの量に換算し、単位はmg KOH/gとした。

[0151] (ガラス転移温度測定法)

試料 5 mg を、DSCを用いて、30 mL/minの窒素気流下で室温から10℃/minで200℃まで昇温した後、10℃/minで-80℃まで冷却、再び150℃まで10℃/minで昇温してDSC曲線を測定した。二度目の昇温工程で観測される測定結果において、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点をガラス転移点とし、このときの温度をガラス転移温度とした。

[0152] <接着剤組成物の調整>

(実施例1)

ポリエステルポリオール (A1-1) の樹脂固形分が95.0部、ポリエステルポリオール (A2-1) の樹脂固形分が5部となるよう配合した混合溶液に、KBM-403 (信越化学社製のシランカップリング剤 不揮発分:100%) 1.9部を加えてKBM-403が完全溶解するまで良く攪拌した。ここに、KW-75 (DIC社製のポリイソシアネート 不揮発分:75% NCO%:13.3) を不揮発分量が35.9部となるよう加え、さらに不揮発分が25%になるように酢酸エチルを加えて良く攪拌させて、実施例1の接着剤を作製した。

[0153] (実施例2)～(実施例8)

接着剤の調整に用いる材料、配合を表1に記載の値に調整した以外は実施例1と同様にして、実施例2～実施例8の接着剤を製造した。

[0154] (比較例1)～(比較例6)

接着剤の調整に用いる材料、配合を表1に記載の値に調整した以外は実施例1と同様にして、比較例1～比較例6の接着剤を製造した。

なお、表1、表2に記載の値は固形分量（不揮発分量）である。

[0155] <電池用包装材の製造 図2の構成>

(実施例1)

金属層3として厚さ40 μ mのアルミニウム箔のマット面に、接着層2として実施例1の接着剤を塗布量：4g/平方メートルとなる量でドライラミネーターによって塗布し、溶剤を揮散させた後、外層側基材層1として厚さ25 μ mの延伸ポリアミドフィルムを積層した。

次に、得られた積層フィルムの金属層3のアルミニウム箔の光沢面に、接着層5用の接着剤を塗布量：4g/平方メートルとなる量でドライラミネーターによって塗布し、溶剤を揮散させた後、シーラント層4として厚さ40 μ mの未延伸ポリプロピレンフィルムを積層し、その後、60℃、5日間の硬化（エージング）を行い、接着剤を硬化させてラミネート物を得た。

[0156] (実施例2)～(実施例8)

実施例1と同様にして、接着層2として実施例2～8の接着剤を用いて、実施例2～実施例8の電池用包装材を得た。

[0157] (比較例1)～(比較例6)

実施例1と同様にして、接着層2として比較例1～6の接着剤を用いて、比較例1～6の電池用包装材を得た。

[0158] 電池用包装材の評価は、以下の様に行った。

<接着強度>

株式会社島津製作所の「オートグラフAGS-J」を使用し、剥離速度100mm/min、剥離幅15mm、剥離形態180°剥離の条件で、実施例または比較例の電池用包装材の外層側基材層1と金属層3の界面の接着強度を評価した。数値が高いほど接着剤として好適であることを示す。

[0159] <成型性>

株式会社山岡製作所の「1 t o n卓上サーボプレス (SBN-1000)」を使用し、実施例または比較例の電池用包装材を60×60mmの大きさに切断し、ブランク（被成型材、素材）とした。前記ブランクに対し、アルミニウム箔マット面が凸側になるようにして、成型高さフリーのストレート金型にて成型高さを4.5mmから6.5mmまで変えて張り出し成型を行い、アルミニウム箔の破断や、各層間の浮きが発生しない、最大の成型高さにより成型性を評価した。

[0160] なお、使用した金型のポンチ形状は、一辺30mmの正方形、コーナーR2mm、ポンチ肩R1mm。使用した金型のダイス孔形状は一片34mmの正方形、ダイス孔コーナーR2mm、ダイス孔肩R:1mmであり、ポンチとダイス孔とのクリアランスは片側0.3mmである。前記クリアランスにより成型高さに応じた傾斜が発生する。成型の高さに応じて、次の3段階の評価を行なった。

○: 5.0mm 以上（実用上優れる）

△: 4.5mm （実用域）

×: 4.5mm でアルミニウム箔の破断や、各層間の浮きが発生

[0161] <耐熱性>

株式会社山岡製作所の「1 t o n卓上サーボプレス (SBN-1000)」を使用し、実施例または比較例の電池用包装材を60×60mmの大きさに切断し、アルミニウム箔マット面が外側になるようにして、成型高さフリーのストレート金型にて成型高さ5.0mmにて張り出し成型を行った。得られた30mm角型トレイのフランジ部に側壁部に接するように190℃3秒ヒートシールバーを当て、フランジ部と側壁部との境界部近傍における外観を確認し、延伸ポリアミドフィルムとアルミニウム箔との間に浮きが発生していないかを評価した。

○: 浮きなし（実用上優れる）

△: 浮き発生（実用域）

×: 浮き発生

[0162] <耐湿熱性>

株式会社山岡製作所の「1 t o n 卓上サーボプレス (SBN-1000)」を使用し、実施例または比較例の電池用包装材を60×60mmの大きさに切断し、アルミニウム箔マット面が外側になるようにして、成型高さフリーのストレート金型にて成型高さ5.0mmにて張り出し成型を行った。得られた30mm角型のトレイを、85℃、85%RH雰囲気下の恒温恒湿槽に入れ、48時間静置した。恒温恒湿槽から前記トレイを取り出し、フランジ部と側壁部との境界部近傍における外観を確認し、延伸ポリアミドフィルムとアルミニウム箔との間に浮きが発生していないかを評価した。

○：浮きなし（実用上優れる）

△：浮き発生（実用域）

×：浮き発生

[0163] 結果を表2、表3に示す。

[0164] [表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ポリエステルポリオール(A1-1)	95.0	90.0	85.0	85.0	70.1	50.8		85.0
ポリエステルポリオール(A1-2)							84.8	
ポリエステルポリオール(A2-1)	5.0	10.0	15.0	15.0	29.9	49.2	15.2	
ポリエステルポリオール(A2-2)								15.0
KBM-403	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8
KW-75	35.9	35.9	25.0	35.9	35.7	36.3	36.0	35.7
NCO当量比 [NCO]/[OH]	4.5	4.7	3.4	4.9	5.6	6.9	3.7	4.9
接着強度 (N/15mm)	7.0	7.4	9.0	7.8	8.5	11.0	5.7	6.0
成型性	△	△	△	△	○	△	○	△
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性	○	○	○	○	○	○	○	○

[0165]

[表3]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリエステルポリオール(A1-1)	100.0		30.0		85.0	85.0
ポリエステルポリオール(A1-2)		100.0				
ポリエステルポリオール(A2-1)			70.0	100.0		
ポリエステルポリオール(A2-3)					15.0	
ポリエステルポリオール(A2-4)						15.0
KBM-403	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
KW-75	36.0	36.3	36.4	36.4	35.9	35.9
NCO当量比 [NCO]/[OH]	4.4	3.2	9.2	17.3	4.9	4.8
接着強度 (N/15mm)	7.5	6.0	4.2	4.9	7.8	7.7
成型性	○	△	×	×	△	△
耐熱性	○	×	○	×	○	○

[0166] 本結果より、本発明の接着剤を使用することで、優れた成型性を有し、電池素子を封止するために行うシーラント層同士の熱融着後、さらには高温高湿下での長期耐久性試験後においても層間の接着強度の低下がなく、層間の浮きなどの外観不良が抑制された電池用包装材を得ることができることが明らかである。

符号の説明

[0167] 1 : 外層側基材層

2 : 接着層

3 : 金属層

4 : シーラント層

5 : 接着層

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルポリオール（A 1）とポリエステルポリオール（A 2）を含むポリオール組成物（A）と、
 ポリイソシアネート組成物（B）と、を含み、
 前記ポリエステルポリオール（A 1）はガラス転移温度が -30°C 以上 20°C 以下であり、多塩基酸又はその誘導体（a 1）と多価アルコール（a 2）との反応生成物であり、前記多塩基酸又はその誘導体（a 1）の30モル%以上が芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 1'）であり、
 前記ポリエステルポリオール（A 2）はガラス転移温度が 50°C 以上 110°C 以下であり、多塩基酸又はその誘導体（a 3）と多価アルコール（a 4）との反応生成物であり、多塩基酸又はその誘導体（a 3）の45モル%以上が芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 3'）であり、前記芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 3'）の51モル%以上がテレフタル酸であり、前記ポリエステルポリオール（A 1）と前記ポリエステルポリオール（A 2）との固形分質量比（ポリエステルポリオール（A 1）／ポリエステルポリオール（A 2））が、 $97/3$ 以上 $35/65$ 以下であることを特徴とする2液型接着剤。
- [請求項2] 前記ポリエステルポリオール（A 1）と前記ポリエステルポリオール（A 2）との固形分質量比（ポリエステルポリオール（A 1）／ポリエステルポリオール（A 2））が、 $97/3 \sim 75/25$ であることを特徴とする請求項1に記載の2液型接着剤。
- [請求項3] 前記ポリエステルポリオール（A 1）と前記ポリエステルポリオール（A 2）との固形分質量比（ポリエステルポリオール（A 1）／ポリエステルポリオール（A 2））が、 $75/25 \sim 35/65$ であることを特徴とする請求項1に記載の2液型接着剤。
- [請求項4] ポリイソシアネート組成物（B）のイソシアネート基と、ポリオー

ル組成物（A）が有する水酸基との比 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ が 1.5 以上 15.0 以下である請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の 2 液型接着剤。

[請求項5] ポリイソシアネート組成物（B）のイソシアネート基と、ポリオール組成物（A）が有する水酸基との比 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ が 2.0 以上 10.0 以下である請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の 2 液型接着剤。

[請求項6] 前記芳香族環を有する多塩基酸又はその誘導体（a 3'）に占めるテレフタル酸の割合が 65 モル％以上である請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の 2 液型接着剤。

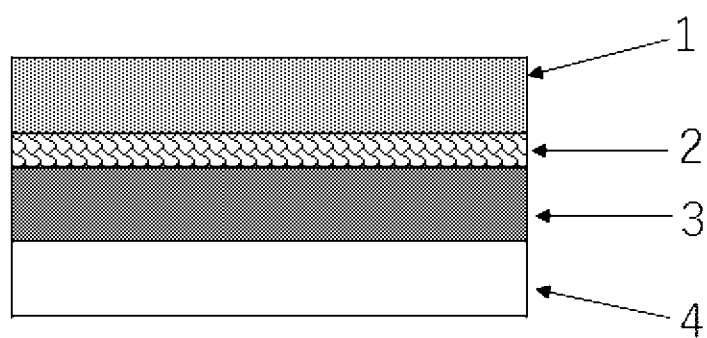
[請求項7] 電池用包装材に用いられる請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の 2 液型接着剤。

[請求項8] 少なくとも、外層側基材層 1、接着層 2、金属層 3、及びシーラント層 4 が順次積層された電池用包装材であって、前記接着層 2 が請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の 2 液型接着剤の硬化物であることを特徴とする電池用包装材。

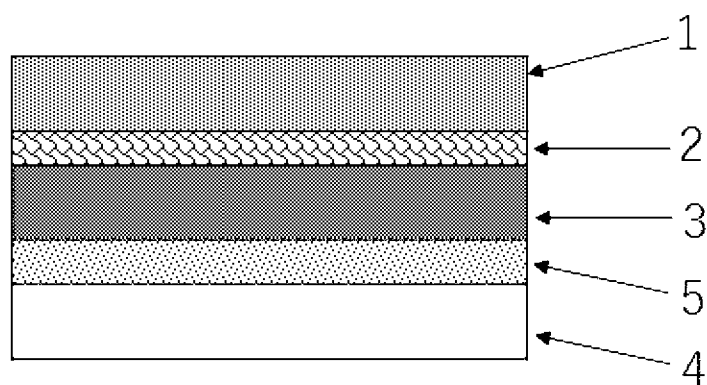
[請求項9] 請求項 8 に記載の電池用包装材を成型してなる電池用容器。

[請求項10] 請求項 9 に記載の電池用容器を使用してなる電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 175/06 (2006.01)i; B32B 15/09 (2006.01)i; B32B 15/095 (2006.01)i; C08G 18/42 (2006.01)i; B32B 7/12 (2006.01)i

FI: C09J175/06; C08G18/42 002; B32B7/12; B32B15/095; B32B15/09 A

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)

C09J175/06; B32B15/09; B32B15/095; C08G18/42; B32B7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5267718 B1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 17.05.2013 (2013-05-17) claims 1, 6, 8, examples, synthesis examples 1-5	1-10
A	WO 2018/117080 A1 (DIC CORPORATION) 28.06.2018 (2018-06-28) entire text	1-10
A	WO 2018/117082 A1 (DIC CORPORATION) 28.06.2018 (2018-06-28) entire text	1-10
A	JP 2006-37038 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 09.02.2006 (2006-02-09) entire text	1-10
A	JP 2014-170632 A (NITTO SHINKO CORPORATION) 18.09.2014 (2014-09-18) entire text	1-10
A	JP 2018-48300 A (DIC GRAPHICS CORPORATION) 29.03.2018 (2018-03-29) entire text	1-10



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
12 May 2020 (12.05.2020)Date of mailing of the international search report
26 May 2020 (26.05.2020)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007994

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 2014-189567 A (DIC CORPORATION) 06.10.2014 (2014-10-06) entire text	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/007994

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 5267718 B1	17 May 2013	JP 2014-91770 A WO 2014/068986 A1 CN 103975035 A KR 10-2014-0084030 A TW 201425514 A	
WO 2018/117080 A1	28 Jun. 2018	CN 110072964 A TW 201835148 A	
WO 2018/117082 A1	28 Jun. 2018	CN 110036053 A CN 110036053 A TW 201835148 A CN 110072964 A	
JP 2006-37038 A	09 Feb. 2006	(Family: none)	
JP 2014-170632 A	18 Sep. 2014	(Family: none)	
JP 2018-48300 A	29 Mar. 2018	(Family: none)	
JP 2014-189567 A	06 Oct. 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 175/06(2006.01)i; B32B 15/09(2006.01)i; B32B 15/095(2006.01)i; C08G 18/42(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i FI: C09J175/06; C08G18/42 002; B32B7/12; B32B15/095; B32B15/09 A		
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）） C09J175/06; B32B15/09; B32B15/095; C08G18/42; B32B7/12		
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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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）		
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	JP 5267718 B1（東洋インキSCホールディングス株式会社）17.05.2013（2013 - 05 - 17） 請求項1, 6, 8, 実施例, 合成例1 - 5	1-10
A	W0 2018/117080 A1（DIC株式会社）28.06.2018（2018 - 06 - 28） 全文	1-10
A	W0 2018/117082 A1（DIC株式会社）28.06.2018（2018 - 06 - 28） 全文	1-10
A	JP 2006-37038 A（東洋インキ製造株式会社）09.02.2006（2006 - 02 - 09） 全文	1-10
A	JP 2014-170632 A（日東シンコー株式会社）18.09.2014（2014 - 09 - 18） 全文	1-10
A	JP 2018-48300 A（DICグラフィックス株式会社）29.03.2018（2018 - 03 - 29） 全文	1-10
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 12.05.2020		国際調査報告の発送日 26.05.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 井上 明子 4Z 3230 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
A	JP 2014-189567 A (D I C株式会社) 06.10.2014 (2014 - 10 - 06) 全文	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/007994

引用文献				公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	5267718	B1	17.05.2013		JP	2014-91770	A	
					WO	2014/068986	A1	
					CN	103975035	A	
					KR	10-2014-0084030	A	
					TW	201425514	A	
WO	2018/117080	A1	28.06.2018		CN	110072964	A	
					TW	201835148	A	
					CN	110036053	A	
WO	2018/117082	A1	28.06.2018		CN	110036053	A	
					TW	201835148	A	
					CN	110072964	A	
JP	2006-37038	A	09.02.2006		(ファミリーなし)			
JP	2014-170632	A	18.09.2014		(ファミリーなし)			
JP	2018-48300	A	29.03.2018		(ファミリーなし)			
JP	2014-189567	A	06.10.2014		(ファミリーなし)			