

(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
2024年11月28日(28.11.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/242028 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 50/129 (2021.01) *H01M 50/119* (2021.01)
C09J 7/35 (2018.01) *H01M 50/121* (2021.01)
C09J 123/26 (2006.01) *H01M 50/131* (2021.01)
H01M 50/105 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/018232

(22) 国際出願日: 2024年5月16日(16.05.2024)

(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 2023-083431 2023年5月19日(19.05.2023) JP

(71) 出願人: 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋1丁目14番1号 Tokyo (JP). 株式会社レゾナック・パッケージング (RESONAC PACKAGING

CORPORATION) [JP/JP]; 〒5291156 滋賀県彦根市清崎町60番地 Shiga (JP).

(72) 発明者: ▲高 ▼木 晃 (TAKAGI, Akira); 〒1058419 東京都港区西新橋1丁目14番1号 東亜合成株式会社内 Tokyo (JP). 平岡 秀樹 (HIRAOKA, Hideki); 〒1058419 東京都港区西新橋1丁目14番1号 東亜合成株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 隆浩 (ITO, Takahiro); 〒1058419 東京都港区西新橋1丁目14番1号 東亜合成株式会社内 Tokyo (JP).

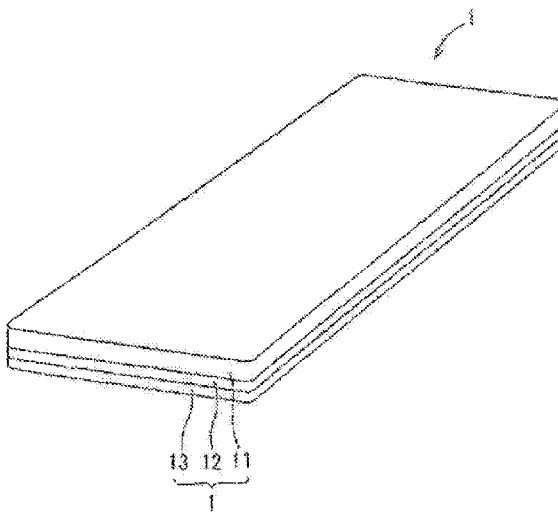
(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: POWER STORAGE DEVICE PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用包装材料

[図1]



(57) Abstract: A power storage device packaging material comprising: an adhesive layer; a metal layer that is joined to one surface side of the adhesive layer; and a thermally fusible resin layer that is joined to another surface side of the adhesive layer, wherein the adhesive layer is a cured product of an adhesive composition containing an acid-modified polyolefin and a polyfunctional isocyanate compound, and the acid-modified polyolefin has an acid value 5-16 mg KOH/g, a weight-average molecular weight of 70,000-120,000, and a melting point of 60-85°C.

[続葉有]



WO 2024/242028 A1

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

- (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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: 接着剤層と、前記接着剤層の一面側に接合された金属層と、前記接着剤層の他面側に接合された熱融着性樹脂層とを備え、前記接着剤層が、酸変性ポリオレフィンと多官能イソシアネート化合物とを含有する接着剤組成物の硬化物であり、前記酸変性ポリオレフィンの、酸価が $5 \text{ mg KOH/g} \sim 16 \text{ mg KOH/g}$ であり、重量平均分子量が $70,000 \sim 120,000$ であり、かつ、融点が $60^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ である蓄電デバイス用包装材料。

明 細 書

発明の名称：蓄電デバイス用包装材料

技術分野

[0001] 本開示は、蓄電デバイス用包装材料に関し、電気分野、自動車分野及び産業分野等の様々な工業用製品分野において使用に属する。

背景技術

[0002] 極性が低いポリオレフィンに不飽和二重結合を有する有機酸をグラフトして得られる酸変性ポリオレフィンには、極性が高い酸変性部位と極性が低いポリマー主鎖を有する。このため、酸変性ポリオレフィンには、従来難接着性樹脂とされていたポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂に塗装を行う際の下地処理剤や、ポリオレフィン同士又はポリオレフィンと金属等の極性材料とを接着するための接着剤原料として使われている。

[0003] ラミネート型電池に使用される一般的な電池包装材料は、アルミニウム箔を中心とした3層構造であり、各層間には接着剤が使用される。3層とは、ラミネート型電池形成後に電池の外側になる基材層、アルミニウム箔やステンレス箔から形成され水分や空気等の浸透を妨げるバリア層、並びに、バリア層が電極や電解液に接触しないように絶縁することと、外周部を熱融着して貼り合わせることを目的としたシーラント層のことで、それぞれの層が2層以上で形成される場合もある。このうち、電解液と接するシーラント層にはポリプロピレンフィルム等のオレフィン系フィルムが用いられ、アルミニウム箔との接着には、酸変性ポリオレフィン、酸変性スチレン系エラストマー等の酸変性ポリマーをイソシアネート系架橋剤で架橋したポリウレタン系接着剤が用いられている。

[0004] 中でも、酸変性ポリオレフィンとイソシアネート系架橋剤から構成される接着剤は、高い接着強度が得られるため、近年多用されるようになっている。例えば、特開2010-92703号公報及び特開2014-89985号公報には、熱可塑性樹脂未延伸フィルム層とアルミニウム箔層とが、カル

ポキシ基を有するポリオレフィン樹脂と、多官能イソシアネート化合物とを含有してなる接着剤層を介して接着された電池ケース用包装材料が記載されている。特開2010-92703号公報及び特開2014-89985号公報にも記載されているように、このような酸変性ポリオレフィンとイソシアネート系架橋剤とから構成される接着剤は、主にこれらを溶剤に溶解して接着剤溶液として使用されている。アルミニウム箔又はシーラント層用フィルムに接着剤溶液を塗布、乾燥後、アルミニウム箔とシーラント層用フィルムを貼り合わせるドライラミネート工法で、電池包装材料は製造されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] リチウムイオン電池の電解液には、リチウムイオン電解質を溶かしやすいエチレンカーボネートが使用されている。従って、電池包装材料中に使用される接着剤には、エチレンカーボネートを含む電解液への耐久性が要求されている。また、エチレンカーボネートの融点は室温よりやや高いため、単独で使われることはほとんどなく、電解液が液状を維持するために、エチレンカーボネートはその他の溶剤と併用されている。最近では電気自動車等の新たな用途のために、より幅広い温度域で使用可能な電解液組成も検討されており、プロピオン酸プロピルのような新たな溶剤も併用されることがある。従って、電池包装材料中に使用される接着剤には、プロピオン酸プロピルのようにポリオレフィンに近い極性をもった溶剤への耐久性も要求される。

[0006] 電池包装材料等の蓄電デバイス用包装材料用途において接着剤には電解液への耐久性（以下、「耐電解液性」ともいう。）が求められている。本開示の一実施形態の目的は、電解液への耐久性に優れる蓄電デバイス用包装材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 接着剤層と、前記接着剤層の一面側に接合された金属層と、前記接着剤層の他面側に接合された熱融着性樹脂層とを備え、前記接着剤層が、酸変性ポリオレフィンと多官能イソシアネート化合物及び／又はその誘導体とを含有する接着剤組成物の硬化物であり、前記酸変性ポリオレフィンの、酸価が $5\text{ mg KOH/g} \sim 16\text{ mg KOH/g}$ であり、重量平均分子量が $70,000 \sim 120,000$ であり、かつ、融点が $60^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ である蓄電デバイス用包装材料。

<2> 前記多官能イソシアネート化合物及び／又はその誘導体が、少なくとも2種の多官能イソシアネート化合物及び／又はその誘導体を含む<1>に記載の蓄電デバイス用包装材料。

<3> 前記多官能イソシアネート化合物が、脂環式多官能イソシアネート化合物及び脂肪族多官能イソシアネート化合物を含む<2>に記載の蓄電デバイス用包装材料。

<4> 前記脂環式多官能イソシアネート化合物が、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、及び、それらの組み合わせよりなる群から選択され、前記脂肪族多官能イソシアネート化合物が、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及び、それらの組み合わせよりなる群から選択される<3>に記載の蓄電デバイス用包装材料。

<5> 前記多官能イソシアネート化合物中のイソシアネート基のモル数と前記酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数の比率（イソシアネート基のモル数／カルボキシ基のモル数）が、 $1.5 \sim 10$ であり、但し、酸無水物構造（ $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ ）は、酸無水物構造1モル当たり2モルのカルボキシ基として、カルボキシ基に含まれる、<1>～<4>のいずれか1つに記載の蓄電デバイス用包装材料。

<6> 前記接着剤組成物が、溶剤をさらに含み、前記溶剤が、脂環族系有機溶剤とケトン系有機溶剤とを含む混合溶媒である<1>～<5>のいずれ

か1つに記載の蓄電デバイス用包装材料。

<7> 前記脂環族系有機溶剤と前記ケトン系有機溶剤との重量比率（脂環族系有機溶剤の重量／ケトン系有機溶剤の重量）が、 $2/8 \sim 8/2$ である

<6>に記載の蓄電デバイス用包装材料。

<8> 前記酸変性ポリオレフィンの 130°C 、 2.16kg 荷重でのメルトフローレートが、 $21\text{g}/10\text{分} \sim 31\text{g}/10\text{分}$ である<1>~<7>のいずれか1つに記載の蓄電デバイス用包装材料。

<9> エチレンカーボネート（EC）及びジエチレンカーボネート（DEC）の混合溶媒（体積比 $1/1$ ）に LiPF_6 を 1mol/L 添加した電解液に 85°C で7日間浸漬後、室温での前記金属層と前記熱融着性樹脂層との剥離強度が、 $7\text{N}/15\text{mm}$ 以上であり、プロピオン酸プロピルに 85°C で7日間浸漬後、室温での前記金属層と前記熱融着性樹脂層との剥離強度が、 $5\text{N}/15\text{mm}$ 以上である<1>~<8>のいずれか1つに記載の蓄電デバイス用包装材料。

<10> 80°C での前記金属層と前記熱融着性樹脂層との剥離強度が、 $6\text{N}/15\text{mm}$ 以上である<1>~<9>のいずれか1つに記載の蓄電デバイス用包装材料。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、電解液に対する耐久性に優れる蓄電デバイス用包装材料が得られる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、蓄電デバイス用包装材料の一例を示す概略斜視図である。

[図2]図2は、蓄電デバイス用包装材料の他の一例を示す概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に記載する構成要件の説明は、本開示代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本願明細書において「 \sim 」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0011] 本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本明細書において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

[0012] [蓄電デバイス用包装材料]

本開示の蓄電デバイス用包装材料は、接着剤層と、前記接着剤層の一面側に接合された金属層と、前記接着剤層の他面側に接合された熱融着性樹脂層とを備え、前記接着剤層が、酸変性ポリオレフィンと多官能イソシアネート化合物及び／又はその誘導体とを含有する接着剤組成物の硬化物であり、前記酸変性ポリオレフィンの、酸価が $5\text{ mg KOH/g} \sim 16\text{ mg KOH/g}$ であり、重量平均分子量が $70,000 \sim 120,000$ であり、かつ、融点が $60^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ である。

[0013] 上述したように、従来の蓄電デバイス用包装材料は、電解液に対する耐久性が十分ではなかった。

本発明者が鋭意検討した結果、前記構成をとる接着剤組成物とすることにより、接着剤組成物を硬化物としたときの、電解液に対する耐久性に優れた蓄電デバイス用包装材料を提供することができることを見出した。

接着剤層が、酸変性ポリオレフィンと多官能イソシアネート化合物とを含有する接着剤組成物の硬化物であり、前記酸変性ポリオレフィンの、酸価が $5\text{ mg KOH/g} \sim 16\text{ mg KOH/g}$ であり、重量平均分子量が $70,000 \sim 120,000$ であり、かつ、融点が $60^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ であることにより、前記接着剤組成物の硬化物において、適度な架橋構造を得ることができ、また、前記硬化物における酸変性ポリオレフィンからなる部分の有機溶剤への耐久性に優れ、電解液に対する耐久性に優れた蓄電デバイス用包装材料が得られると推定される。

[0014] また、本開示の蓄電デバイス用包装材料は、高温においても高い耐久性を有する。

[0015] 以下、蓄電デバイス用包装材料に使用される接着剤組成物を構成成分ごとに説明する。

[0016] <酸変性ポリオレフィン>

前記接着剤層は、酸変性ポリオレフィンと多官能イソシアネート化合物とを含有する接着剤組成物の硬化物である。

酸変性ポリオレフィンは、カルボキシ基及び／又はカルボン酸無水物基を有するポリオレフィンである。酸変性ポリオレフィンは、好ましくはカルボキシ基含有モノマー及び／又はカルボン酸無水物基含有モノマーで変性されたポリオレフィンである。

[0017] 変性の方法としては、公知の方法を採用することができる。変性の方法としては、例えば、溶融混練又は有機溶剤中で、有機過酸化物や脂肪族アゾ化合物等の公知のラジカル重合開始剤の存在下で、カルボキシ基含有モノマー及び／又はカルボン酸無水物基含有モノマーをポリオレフィンに付加反応させるグラフト変性、並びにカルボキシ基含有モノマー及び／又はカルボン酸無水物基含有モノマーとオレフィン類との共重合等が挙げられる。

[0018] これらの方法の中でも、酸変性ポリオレフィンはラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンを不飽和カルボン酸無水物で酸変性することで製造されることが好ましい。ラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンとは、ラジカルにより引き抜き可能な水素原子を有する単量体単位を含むポリオレフィンである。ラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンは、酸変性されていないポリオレフィン（即ち、カルボキシ基や酸無水物構造を含まないポリオレフィン）であってもよいし、末端部分等の一部において酸変性されているポリオレフィンであってもよい。本明細書ではこのラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンを便宜上「酸変性前のポリオレフィン」と記載する場合もある。ラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンは、1種のみを使用しても、2種以上を併用してもよい。

- [0019] ラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンの具体例としては、オレフィン（好ましくは炭素数2～6、より好ましくは炭素数2～4）、スチレン、シクロオレフィン（好ましくは炭素数3～10、より好ましくは炭素数5～8）、及び、これらの組み合わせよりなる群から選択される少なくとも1種の重合性モノマーを単独重合又は共重合したものが挙げられる。特に、ラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンとしては、比較的安定な第三級炭素ラジカルを生成する重合性モノマーから得られるポリオレフィンが好ましい。その中でもプロピレンと1-ブテンとの共重合体はトルエンやシクロヘキサン等の溶剤への溶解性が良好であり、かつ接着性能も高いため、溶液タイプの接着剤として使用する場合においてより好適である。
- [0020] プロピレンと1-ブテンとの共重合体において、1-ブテンの共重合比率 $[1\text{-ブテン}/(\text{プロピレン}+1\text{-ブテン})]$ は、好ましくは5モル%～40モル%であり、より好ましくは10モル%～30モル%である。1-ブテンの共重合比率が上記範囲であると、溶剤への溶解性が十分であり、接着剤の塗工性に優れ、また、熱間接着特性にも優れる。
- [0021] ラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンの融点は、好ましくは44℃以上、より好ましくは54℃以上、特に好ましくは64℃以上であり、74℃以上であってもよい。このような範囲で接着剤組成物が十分な剥離強度を得ることができる。ラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンの融点は、好ましくは125℃以下、より好ましくは120℃以下、特に好ましくは105℃以下であり、95℃以下であってもよい。このような範囲で低温での十分な保存安定性を得ることができる。
- [0022] 不飽和カルボン酸無水物は少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するカルボン酸無水物である。不飽和カルボン酸無水物の炭素数は、通常は4以上であり、例えば5以上や6以上であってよい。不飽和カルボン酸無水物の炭素数の上限は特に限定されないが、不飽和カルボン酸無水物の炭素数は、例えば10以下や8以下であってよい。
- [0023] 不飽和カルボン酸無水物は、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シト

ラコン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物及びエండిック酸無水物等の不飽和ジカルボン酸化合物の酸無水物；及びアコニット酸無水物等の不飽和トリカルボン酸化合物の酸無水物などが挙げられる。

[0024] 不飽和カルボン酸無水物としては、変性が容易であり接着性に優れる点で、不飽和ジカルボン酸無水物が好ましく、具体的にはマレイン酸無水物及びイタコン酸無水物が好ましい。

[0025] これらの不飽和カルボン酸無水物は、1種のみを使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0026] 酸変性ポリオレフィンにおいて一部（例えば、不飽和カルボン酸無水物に由来する酸無水物構造全体に対して0モル%超～30モル%、又は5モル%～20モル%）の不飽和カルボン酸無水物に由来する酸無水物構造は、加水分解されてカルボン酸となってもよい。また、ラジカルグラフト反応に使用する一部（例えば、不飽和カルボン酸無水物の全量に対して0モル%超～30モル%や5モル%～20モル%）の不飽和カルボン酸無水物は、加水分解されてカルボン酸であってもよい。不飽和カルボン酸は、上記の不飽和ジカルボン酸無水物が加水分解して形成される不飽和ジカルボン酸であってもよいが、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸も好ましく使用できる。

[0027] 酸変性ポリオレフィンにおける不飽和カルボン酸無水物のグラフト量は、酸変性ポリオレフィン中に存在する酸無水物構造（ $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ ）の量で確認できる。酸無水物構造の量は酸価で評価される。酸変性ポリオレフィンの酸価は $5\text{ mg KOH/g} \sim 16\text{ mg KOH/g}$ であり、好ましくは $7\text{ mg KOH/g} \sim 14\text{ mg KOH/g}$ であり、より好ましくは $9\text{ mg KOH/g} \sim 13\text{ mg KOH/g}$ である。酸変性ポリオレフィンの酸価が、これらのいずれかの範囲内である場合において接着剤組成物の耐電解液性を向上できる。酸価はJIS K0070（1992）に準拠して測定できる。詳細は実施例にて後述する。

[0028] なお、酸変性ポリオレフィンにグラフトされた不飽和カルボン酸無水物の

酸無水物構造は、全てが加水分解されてカルボン酸となってもよい。

[0029] 酸変性ポリオレフィンは、さらに、(メタ)アクリル酸アルキルエステルでグラフト変性されていてもよい。しかしながら、本開示の一実施形態においては、酸変性ポリオレフィンが(メタ)アクリル酸アルキルエステルでグラフト変性されていないことが好ましい場合もある。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、炭素数8~18のアルキルアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物(以下、「(メタ)アクリル酸長鎖アルキルエステル」という。)が好ましい。不飽和カルボン酸無水物と(メタ)アクリル酸アルキルエステルを酸変性前のポリオレフィンにグラフトする順序は特に限定されず、同時にグラフト変性しても、別々にグラフト変性してもよい。

[0030] 酸変性ポリオレフィンの融点は、60℃~85℃であり、好ましくは65℃~80℃であり、より好ましくは70℃~75℃であり、例えば72℃~74℃であってよい。このような範囲で接着剤組成物の耐電解液性を向上できる。

融点は、JIS K7121(2012)に準拠して、示差走査熱量計(DSC)を用いて、昇温速度10℃/分で測定できる。詳細は実施例にて後述する。

[0031] 酸変性ポリオレフィンのメルトフローレートは、好ましくは21g/10分~31g/10分である。酸変性ポリオレフィンのメルトフローレートは、より好ましくは22g/10分以上であり、特に好ましくは23g/10分以上である。また、酸変性ポリオレフィンのメルトフローレートは、より好ましくは30g/10分以下であり、特に好ましくは29g/10分以下である。メルトフローレートを21g/10分以上とすることで、接着剤組成物の溶液粘度が低減され、塗工速度を向上できる。一方で、メルトフローレートを31g/10分以下とすることで、熱間剥離強度をさらに改善できる。

メルトフローレートは、JIS K7210-1(2014)に準拠して

、試験温度130℃、試験荷重2.16kgで測定できる。詳細は実施例にて後述する。

[0032] 酸変性ポリオレフィンの重量平均分子量は、70,000~120,000の範囲内である。剥離強度及び耐電解液性を向上できる点で、酸変性ポリオレフィンの重量平均分子量は70,000以上が好ましい。また、有機溶剤への溶解性を向上できる点で、酸変性ポリオレフィンの重量平均分子量は120,000以下が好ましい。酸変性ポリオレフィンの重量平均分子量は、好ましくは75,000~110,000であり、より好ましくは80,000~95,000である。

なお、本開示における樹脂の重量平均分子量(Mw)の値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」ともいう)により測定した分子量をポリスチレン換算した値を意味する。詳細は実施例にて後述する。

[0033] 接着剤組成物における酸変性ポリオレフィンの含有量は、熱間剥離強度及び耐電解液性に優れる点で、接着剤組成物の固形分の100重量%に対して、50重量%~95重量%であることが好ましく、より好ましくは60重量%~90重量%である。

[0034] 接着剤組成物は、酸変性ポリオレフィン以外的高分子成分を含んでもよい。高分子成分は分子量2,000以上の成分であってよい。本開示の一実施形態においては、高分子成分における酸変性ポリオレフィンの含有量は、好ましくは80重量%以上、より好ましくは85重量%以上であり、特に好ましくは90重量%超であり、100重量%であってもよい。

[0035] 酸変性ポリオレフィンにおいて酸変性部位(即ちグラフト鎖)が、主鎖に対して、比較的均一に分散していることが好ましい。酸変性部位が主鎖に対して比較的均一に分散している酸変性ポリオレフィンは、酸変性部位が偏った酸変性ポリオレフィンと比べて、多官能イソシアネート化合物で架橋した場合に、架橋点の分布に偏りができづらく、架橋密度の向上に寄与しやすい。従って、同じ酸価の酸変性ポリオレフィンに対し、同量の多官能イソ

シアネート化合物を用いた場合には、酸変性部位が適度に均一であるほど、熱間剥離強度や耐電解液性が向上すると考えられる。

[0036] 酸変性ポリオレフィンのラジカルグラフト反応方法は、2種の方法に分類される。1つは、熱熔融したラジカルグラフト反応可能なポリオレフィン中にその他の反応成分を混合し、反応させる方法（熱熔融法）である。他方は、溶剤を使用して、溶剤中にラジカルグラフト反応可能なポリオレフィンを含む反応成分を混合、溶解し、反応させる方法（溶液法）である。これらの2種の方法の中でも、本開示においては溶液法で製造された酸変性ポリオレフィンが好ましい。溶液法で製造された酸変性ポリオレフィンは、熱熔融法で製造された酸変性ポリオレフィンに比べて、ラジカル開始剤がラジカルグラフト反応系内で均一に混合しやすく、酸変性部位を適度に均一にポリオレフィンに付加することができる。

[0037] 酸変性に用いた不飽和カルボン酸無水物の一部が未反応である場合は、必要に応じて、加熱留去及び再沈殿精製等の公知の方法により除去してもよい。

[0038] <多官能イソシアネート化合物>

前記接着剤層は、酸変性ポリオレフィンと多官能イソシアネート化合物及び／又はその誘導体とを含有する接着剤組成物の硬化物である。

多官能イソシアネート化合物は、2以上のイソシアネート基を有する化合物、（好ましくは2つのイソシアネート基を有する化合物）である。多官能イソシアネート化合物及びその誘導体は、酸変性ポリオレフィンを架橋することができる。多官能イソシアネート化合物及びその誘導体は、1種のみを使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0039] 多官能イソシアネート化合物は特に限定されず、芳香族系、脂肪族系、脂環族系の各種多官能イソシアネート化合物を用いることができる。多官能イソシアネート化合物としては、例えば、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチ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、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、

水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

[0040] 本明細書において、用語「多官能イソシアネート化合物」は、区別して記載される場合を除いて、多官能イソシアネート化合物に加えて多官能イソシアネート化合物から形成される誘導体も包含する。

[0041] 多官能イソシアネート化合物の誘導体（以下、単に「誘導体」ともいう）は、その分子構造中の少なくとも一つのイソシアネート基が化学反応によりイソシアヌレート結合、ビュレット結合、ウレタン結合、アロファネート結合、尿素結合又はウレトジオン結合などに変化した化合物である。誘導体は、被着体への密着性を向上させる効果を高め、常温剥離強度及び耐電解液性を向上する観点から、その構造中の少なくとも一つのイソシアネート基が、イソシアヌレート結合に変化した化合物であることが好ましい。

誘導体は、全てのイソシアネート基が化学変化した誘導体であってもよいが、好ましくは1以上、より好ましくは2以上のイソシアネート基が未反応のまま保持されている誘導体である。

[0042] 誘導体は、同一又は異なる2以上の多官能イソシアネート化合物から形成された多量体であってもよい。多量体は、多官能イソシアネート化合物を、ウレトジオン結合、イソシアヌレート結合、アロファネート結合等の上に挙げた結合を介して形成されてよい。多量体は、全て同種の多官能イソシアネート化合物から形成された多量体（つまりホモ多量体）であってもよく、異なる種類の多官能イソシアネート化合物から形成された多量体（つまりヘテロ多量体）であってもよい。例えば、ホモ多量体としては、イソシアヌレート結合を介して、ヘキサメチレンジイソシアネート2分子が連結されたイソシアヌレート体が挙げられる。例えば、ヘテロ多量体としては、イソシアヌレート結合を介して、ヘキサメチレンジイソシアネートとイソホロンジイソシアネートが連結されたイソシアヌレート体が挙げられる。異なる種類の多官能イソシアネート化合物から形成される多量体を使用することで接着剤組成物の剥離強度を改善できる場合がある。多量体を構成する多官能イソシア

ネート化合物の数は特に限定されるものではなく、一般的なイソシアネート化合物の多量体であってよい。具体的には、多量体は二量体、三量体、又は四量体等であってよい。

[0043] なお、本明細書において、多官能イソシアネート化合物の誘導体が、異なる種類の多官能イソシアネート化合物から形成された多量体（つまりヘテロ多量体）である場合、その多量体は、多量体に含まれるいずれかの多官能イソシアネート化合物の誘導体として記載される。

例えば、多官能イソシアネート化合物（A）と多官能イソシアネート化合物（B）とから形成される多量体は、多官能イソシアネート化合物（A）の誘導体でもあり、多官能イソシアネート化合物（B）の誘導体でもある。

[0044] 本開示の一実施形態において、接着剤組成物は、多官能イソシアネート化合物及びその誘導体の少なくとも一方を、1種単独で含んでいればよく、2種以上含んでいることが好ましく、多官能イソシアネート化合物及びその誘導体の少なくとも一方を2種含んでいることがより好ましい。多官能イソシアネート化合物及びその誘導体を2種以上含有することで、熱間剥離強度及び耐電解液性を改善できる。

[0045] 接着剤組成物は、硬化物の電解液への耐久性に優れるものとする観点から、多官能イソシアネート化合物及び／又はその誘導体が、少なくとも2種の多官能イソシアネート化合物及び／又はその誘導体を含むことが好ましい。

ここで、例として、2種の多官能イソシアネート化合物を多官能イソシアネート化合物（1）と、多官能イソシアネート化合物（2）と記載する。多官能イソシアネート化合物（1）と多官能イソシアネート化合物（2）とは分子構造的に異なる化合物である。多官能イソシアネート化合物（1）及び多官能イソシアネート化合物（2）の一方又は両方が誘導体であってもよい。接着剤組成物が多官能イソシアネート化合物の誘導体を含む場合、多官能イソシアネート化合物（1）と多官能イソシアネート化合物（2）とで1つの誘導体を形成してよいが、多官能イソシアネート化合物（1）と多官能イソシアネート化合物（2）はそれぞれ異なる誘導体を形成していてもよい。

[0046] 本開示の一実施形態においては、多官能イソシアネート化合物（１）は、炭素数４～７の炭化水素基を有する多官能イソシアネート化合物、特にジイソシアネート化合物であってよく、多官能イソシアネート化合物（２）は、炭素数８～１４の炭化水素基を有する多官能イソシアネート化合物、特にジイソシアネート化合物であってよい。

[0047] 炭素数４～７の炭化水素基を有する多官能イソシアネート化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート及びテトラメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0048] 炭素数４～７の炭化水素基を有する多官能イソシアネート化合物の誘導体としては、市販品を用いることができる。

イソシアヌレート結合を有する化合物の市販品としては、デュラネートＴＰＡ－１００（旭化成（株）製）、デュラネートＭＦＡ－７５Ｂ（旭化成（株）製）、デュラネートＴＵＬ－１００（旭化成（株）製）、デュラネートＴＳＡ－１００（旭化成（株）製）、コロネートＨＸ（東ソー（株）製）、及び、タケネートＤ－１７０Ｎ（三井化学（株）製）等が挙げられる。

ビュレット結合を有する化合物の市販品としては、デュラネート２４Ａ－１００（旭化成（株）製）、デュラネート２１Ｓ－７５Ｅ（旭化成（株）製）、タケネートＤ－１６５ＮＮ（三井化学（株）製）、及び、デスモジュールＮ３２００（住化コベストロウレタン（株）製）等が挙げられる。

ウレタン結合を有する化合物の市販品としては、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとのアダクト体であるデュラネートＰ３０１－７５Ｅ（旭化成（株）製）及びスミジュールＨＴ（住化コベストロウレタン（株）製）等が挙げられる。

アロファネート結合を有する化合物の市販品としては、デスモジュールＸＰ２５８０（住化コベストロウレタン（株）製）等が挙げられる。

[0049] 炭素数８～１４の炭化水素基を有する多官能イソシアネート化合物の具体例としては、イソホロンジイソシアネート及びノルボルナンジイソシアネート等の第二級のイソシアネート基を１個有する多官能イソシアネート化合物

、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアナート）等の第二級のイソシアネート基を2個有する多官能イソシアネート化合物、並びに、ドデカンジイソシアネート及び1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等の第二級のイソシアネート基を有しない多官能イソシアネート化合物等が挙げられる。

[0050] 炭素数8～14の炭化水素基を有する多官能イソシアネート化合物の誘導体としては、市販品を用いることができる。

イソシアヌレート結合を有する化合物の市販品としては、デスモジュールZ4470 BA（住化コベストロウレタン（株）製）及びデュラネートT4900-70B（旭化成（株）製）等が挙げられる。

アロファネート結合を有する化合物の市販品としては、デスモジュールXP2565（住化コベストロウレタン（株）製）等が挙げられる。

ウレタン結合を有する化合物の市販品としては、イソホロンジイソシアネートのトリメチロールプロパンとのアダクト体であるタケネートD-140N（三井化学（株）製）、イソホロンジイソシアネートとヒドロキシエチルアクリレートとのモノアダクト体であるVESTANAT EP-DC1241（エボニックジャパン（株）製）等が挙げられる。

[0051] 接着剤組成物は、例えば、硬化物の電解液への耐久性をより優れたものとする観点から、多官能イソシアネート化合物が、脂環式多官能イソシアネート化合物及び脂肪族多官能イソシアネート化合物を含むことが好ましい。

本開示の一実施形態においては、多官能イソシアネート化合物（1）は、脂肪族炭化水素基を有する多官能イソシアネート化合物、特にジイソシアネート化合物であってよく、多官能イソシアネート化合物（2）は、脂環式炭化水素基を有する多官能イソシアネート化合物、特にジイソシアネート化合物であってよい。脂肪族炭化水素基の炭素数は、例えば、1～10の何れかであってよい。脂環式炭化水素基は、脂肪族環を含む炭化水素基であり、脂肪族環には、例えば、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基が連結されていてもよい。脂肪族環としては、シクロヘキサン環、シクロペンタン環などが

好ましく使用できる。脂肪族環の炭素数は、例えば、4～10の何れかであってよい。

また、脂肪族多官能イソシアネート化合物は、耐電解液性、及び、高温時の接着耐久性の観点から、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及び、それらの組み合わせよりなる群から選択されることが好ましい。

脂環式多官能イソシアネート化合物は、耐電解液性、及び、高温時の接着耐久性の観点から、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、及び、それらの組み合わせよりなる群から選択されることが好ましい。

[0052] 接着剤組成物は、接着剤組成物の硬化物の耐電解液性、及び、高温時の接着耐久性の観点から、脂環式多官能イソシアネート化合物が、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、及び、それらの組み合わせよりなる群から選択され、脂肪族多官能イソシアネート化合物が、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及び、それらの組み合わせよりなる群から選択されることが好ましい

[0053] 多官能イソシアネート化合物（1）と多官能イソシアネート化合物（2）との重量比率（多官能イソシアネート化合物（1）／多官能イソシアネート化合物（2））は、特に限定されない。一実施形態においては、多官能イソシアネート化合物（1）と多官能イソシアネート化合物（2）の重量比率（多官能イソシアネート化合物（1）／多官能イソシアネート化合物（2））は、好ましくは1／3～3／1の範囲内であり、より好ましくは1／2～2／1の範囲内であり、多官能イソシアネート化合物（1）の重量と多官能イソシアネート化合物（2）の重量とが同一であってもよい。

[0054] 接着剤組成物中の多官能イソシアネート化合物の配合量は、多官能イソシアネート化合物中のイソシアネート基のモル数と酸変性ポリオレフィン中の

カルボキシ基のモル数の比率（イソシアネート基のモル数／カルボキシ基のモル数）より決定できる。但し、酸変性ポリオレフィンに酸無水物構造（ $-CO-O-CO-$ ）が含まれる場合、「酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数」では、酸無水物構造 1 モル当たり 2 モルのカルボキシ基として、酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基に含まれるものとする。

[0055] 接着剤組成物は、接着剤組成物の硬化物の耐電解液性、及び、高温時の接着耐久性の観点から、多官能イソシアネート化合物中のイソシアネート基のモル数と酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数の比率（イソシアネート基のモル数／カルボキシ基のモル数）が、1.5～10であることが好ましい。

接着剤組成物の熱間剥離強度を改善するために、多官能イソシアネート化合物中のイソシアネート基のモル数と酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数の比率（イソシアネート基のモル数／カルボキシ基のモル数）は、好ましくは1.5以上、より好ましくは2以上である。アルミニウム等金属との接着強度、特に熱間剥離強度の改善のために、多官能イソシアネート化合物中のイソシアネート基のモル数と酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数の比率は、好ましくは10以下、より好ましくは9以下である。

なお、カルボキシ基のモル数は、酸価から計算して求めることができる。

[0056] 接着剤組成物中の多官能イソシアネート化合物の配合量は、酸変性ポリオレフィンと多官能イソシアネート化合物の総重量における多官能イソシアネート化合物の重量比率（以後、多官能イソシアネート化合物含有率ともいう。）によっても決定できる。多官能イソシアネート化合物含有率は、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上、特に好ましくは20重量%以上である。多官能イソシアネート化合物含有率は、好ましくは60重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。

[0057] <溶剤>

接着剤組成物は、接着剤組成物の硬化物の熱間剥離強度をより向上する観

点から、酸変性ポリオレフィンを溶解する溶剤をさらに含有してもよい。

溶剤の具体例としてはトルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤；*n*-ヘキサン等の脂肪族系有機溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環族系有機溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤；メタノール、エタノール等のアルコール系有機溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤；及びプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコール-*t*-ブチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル系有機溶剤等が挙げられる。

[0058] 接着剤組成物において、溶剤は、1種のみを使用しても、2種以上を併用しても良い。

[0059] これらの中でも、溶剤は、脂環族系有機溶剤とケトン系有機溶剤とを含む混合溶媒であることが好ましい。脂環族系有機溶剤とケトン系有機溶剤との混合溶媒は、多官能イソシアネート化合物を適度に溶解し、接着剤組成物の硬化物の熱間剥離強度を向上できる。混合溶媒における脂環族系有機溶剤とケトン系有機溶剤との総含有量は、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上であり、100重量%であってもよい。混合溶媒における脂環族系有機溶剤とケトン系有機溶剤との重量比率（脂環族系有機溶剤の重量/ケトン系有機溶剤の重量）は、好ましくは2/8~8/2である。混合溶媒における脂環族系有機溶剤とケトン系有機溶剤の重量比率（脂環族系有機溶剤の重量/ケトン系有機溶剤の重量）は、好ましくは8/2以下、より好ましくは7/3以下、特に好ましくは6/4以下である。混合溶媒における脂環族系有機溶剤とケトン系有機溶剤との重量比率（脂環族系有機溶剤の重量/ケトン系有機溶剤の重量）は、好ましくは2/8以上、より好ましくは3/7以上、特に好ましくは4/6以上である。脂環族系有機溶剤とケトン系有機溶剤との重量比率を上記の好ましい範囲内に調整することで熱間剥離強度を改善できる。

[0060] 接着剤組成物における溶剤の量は特には限定されず、酸変性ポリオレフィ

ンの種類に応じて適宜決定してよい。接着剤組成物に含まれる酸変性ポリオレフィン及び溶剤の合計量を100重量%とした場合、酸変性ポリオレフィンの量は、好ましくは5重量%~25重量%、より好ましくは10重量%~20重量%である。溶剤がこのような含有量で接着剤組成物中に存在すれば、接着剤組成物を被着体に塗布し易く、作業性に優れる。

[0061] <追加の成分>

接着剤組成物は、目的に応じてさらに追加の成分を含んでもよい。

追加の成分としては、具体的には、硬化触媒、スチレン系熱可塑性エラストマー、粘着付与剤、酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤、分散剤、密着性付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、滑剤、結晶核剤、充填剤等が挙げられる。

[0062] 以下、これらの成分について説明する。なお、追加の成分は、任意の成分であり、使用しなくてもよく、1種のみを使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0063] 硬化触媒は、酸変性ポリオレフィンと多官能イソシアネート化合物との架橋反応を促進し、優れた接着性能を得る目的で配合することができる。硬化触媒としては、第三級アミン、金属のカルボン酸塩及び錯塩、有機金属化合物等が好ましい。

[0064] 第三級アミンの具体例としては、テトラメチルエチレンジアミン等のテトラアルキルエチレンジアミン；ジメチルベンジルアミン等のN, N' -ジアアルキルベンジルアミン；トリエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N-エチルモルフィリン、N-メチルモルフィリン、1-メチル-4-ジメチルアミンエチルピペラジン及び1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7等が挙げられる。

[0065] 金属のカルボン酸塩及び錯塩としては、金属酢酸塩、金属ヘキサン酸塩、金属2-エチルヘキサン酸塩等の金属オクタン酸塩、金属ネオデカン酸塩、金属ラウリン酸塩、金属ステアリン酸塩、金属オレイン酸塩等の金属カルボン酸塩、金属アセチルアセトナート等の金属錯塩が挙げられる。

有機金属化合物としては、炭素と結合を有する金属化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば有機金属酸化物が挙げられる。

前記金属としては、周期表の第7族、第12族、及び、第14族の金属よりなる群から選ばれる1種以上の金属であることが好ましい。これらは1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらのうち、接着剤組成物により形成される接着剤層が電解液に接した場合の接着性の観点から、スズ、亜鉛及びマンガンのうちのいずれかのカルボン酸塩、アセチルアセトナート及び有機金属化合物がより好ましい。具体的には、ネオデカン酸亜鉛、ジラウリン酸ジブチルスズ、ジラウリン酸ジオクチルスズ、二酢酸ジオクチルスズ、マレイン酸ジブチルスズ、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ビス（ネオデカン酸）亜鉛、ビス（2-エチルヘキサン酸）亜鉛、ジステアリン酸亜鉛、亜鉛（II）アセチルアセトナート、ビス（2-エチルヘキサン酸）マンガン等が挙げられる。中でも、前記接着剤層の接着性、耐電解液性及び耐熱性のバランスの観点から、ジラウリン酸ジブチルスズ、ジラウリン酸ジオクチルスズ、又は、ジオクチルスズオキシドがより好ましい。

[0066] また、硬化触媒として、有機スズ化合物と第三級アミンとを併用することもできる。

[0067] 硬化触媒の含有割合は、酸変性ポリオレフィン及び多官能イソシアネート化合物の合計量100重量部に対して、0.001重量部～5重量部が好ましい。硬化触媒の割合を0.001重量部以上にする事で触媒効果が充分に得られやすく、硬化触媒の割合を5重量部以下とすることで接着剤組成物の保存安定性を確保できる。

[0068] スチレン系熱可塑性エラストマーは、接着力を向上する目的で接着剤組成物に配合することができる。

[0069] スチレン系熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレン-ブタジエン共重合体、エポキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン/プロピレン-ス

チレンブロック共重合体（以下、「SEPS」という）、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロック共重合体（以下、「SEBS」という）、スチレン-イソプレン/ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体等のスチレン系樹脂等が挙げられ、酸性基及び酸無水物基を有しないものであっても酸性基及び/又は酸無水物基を有するものであってもよく、アミノ基を有するものであってもよい。

[0070] 粘着付与剤としては、公知のものを使用することができ、ポリテルペン系樹脂、ロジン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水添石油樹脂等が挙げられる。

[0071] 粘着付与剤の含有量としては、耐温水性に優れるという点で、接着剤組成物の100重量%に対して、1重量%~20重量%であることが好ましく、1重量%~10重量%であることがより好ましい。

[0072] <接着剤組成物>

接着剤組成物の25℃における粘度としては、10mPa・s~5,000mPa・sが好ましい。塗工性に優れる点で、前記粘度は、10mPa・s以上が好ましい。また、レベリング性に優れる点で、前記粘度は、5,000mPa・s以下が好ましく、1,000mPa・s以下がより好ましい。

[0073] 接着剤組成物は、ポリオレフィン樹脂成形体と他の部材（金属製部材及び樹脂製部材等）との接着に好適であり、ポリオレフィン樹脂フィルム等のポリオレフィン樹脂成形体同士だけでなく、ポリオレフィン樹脂フィルムと、アルミニウム等からなる金属箔との接着、ポリオレフィン樹脂フィルムと、樹脂層及び金属層を備える複合フィルムにおける金属層との接着等に用いることもできる。接着剤組成物から得られる接着剤層は、常温剥離強度及び熱間剥離強度が高く接着性に優れる上、高い耐電解液性を有する。

[0074] 接着剤組成物の硬化物は、酸変性ポリオレフィンと多官能イソシアネート化合物及び/又はその誘導体が反応して架橋を形成している状態にあるものである。一部の多官能イソシアネート化合物又はその誘導体が架橋を形成し

ていれば硬化物であり、硬化物の硬化度は特に限定されない。動的粘弾性測定においてゴム状平坦部を確認することでも硬化を確認できる。

[0075] 酸変性ポリオレフィン、多官能イソシアネート化合物及び／又はその誘導体に加えて、必要に応じて硬化触媒を含む接着剤組成物は、多官能イソシアネート化合物の種類等に応じて硬化温度を適宜決定してよい。多官能イソシアネート化合物は室温であっても架橋を形成できる。なお、上に記載の通り接着剤組成物は溶剤を含んでもよいが、特に記載がない限り硬化物は溶剤を乾燥除去したものである。

[0076] <接着剤組成物の製造方法>

接着剤組成物は、公知の方法で製造できる。

具体的には、酸変性ポリオレフィンを溶剤に溶解させてなる溶液と、多官能イソシアネート化合物及びその誘導体を除く他の成分とを混合した後、得られた混合物と、多官能イソシアネート化合物とを混合する方法である。混合時の温度は、好ましくは40℃以下、より好ましくは10℃～30℃である。

[0077] 接着剤組成物を使用して蓄電デバイス用包装材料を製造できる。

本開示の蓄電デバイス用包装材料は、接着剤組成物が硬化してなる接着剤層と、接着剤層の一面側に接合された金属層と、接着剤層の他面側に接合された熱融着性樹脂層とを備える。

[0078] 蓄電デバイス用包装材料の概略図は、図1及び図2に示される。即ち、図1の蓄電デバイス用包装材料1は、熱融着性樹脂層11と、接着剤層12と、金属層13とを、順次備える。また、図2の蓄電デバイス用包装材料1は、熱融着性樹脂層11と、接着剤層12と、金属層13と、他の層14とを、順次備える。

[0079] 蓄電デバイス用包装材料の形状は、用途等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されないが、フィルム状、シート状、板状、袋状、筒状、パッケージ状等が挙げられる。

[0080] 上記の熱融着性樹脂層は、熱によって溶融し、一面側の層を構成する材料

と、他面側の層を構成する材料とを融着し得る樹脂を含む層である。そして、この熱融着性樹脂層は、好ましくは50℃～200℃の温度で溶融する樹脂を含む層である。このような性質を有する樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂等が挙げられる。これらの中では、十分な強度で熱融着させることができることから、ポリオレフィン樹脂が好ましい。更に、ポリオレフィン樹脂としては、ポリプロピレンが好ましい。特に、熱融着性樹脂は、寸法変化（収縮）が少ないことから、無延伸ポリプロピレンがより好ましい。

[0081] 上記の熱融着性樹脂層は、必要に応じて、滑剤、充填剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤、分散剤及び密着性付与剤等の添加剤を含む層であってもよい。

[0082] 上記の熱融着性樹脂層の厚さは、樹脂の材質等にもより、特に限定されないが、例えば、無延伸ポリプロピレンを含む層である場合、好ましくは10μm～200μm、より好ましくは20μm～100μmである。無延伸ポリプロピレンを含む層の厚さが10μm～200μmであれば、容易に破損することがなく、耐久性の高い蓄電デバイス用包装材料を得ることができる。

[0083] 上記の接着剤層は、接着剤組成物が硬化して形成された層である。接着剤層の厚さは、特に限定されないが、好ましくは1μm～20μm、特に好ましくは2μm～10μmである。接着剤層の厚さが1μm～20μmであれば、蓄電デバイス用包装材料が、例えば、シート状である場合の折り曲げ等の加工が容易である。

[0084] 上記の金属層は、金属又は合金を含む層である。金属又は合金は、アルミニウム、鉄、チタン、マグネシウム、銅、ニッケル、クロム及びその他金属等、並びにそれらの合金等が挙げられる。これらの中でも、加工性に優れるため、アルミニウムが好ましい。金属層の厚さは、その材質等にもより、特に限定されない。金属層が、例えば、アルミニウムからなる場合、好ましくは20μm～100μm、より好ましくは20μm～80μm、特に好まし

くは30 μ m~60 μ mである。

[0085] 蓄電デバイス用包装材料は、図2に示すように、金属層13の表面に、他の層14を備えることができる。他の層を構成する材料は、金属層を保護するという観点から、樹脂を含むことが好ましい。即ち、他の層は、樹脂層であることが好ましい。この樹脂は、特に限定されず、ポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂等とすることができる。樹脂層の透明性は、特に限定されないが、この樹脂層が透明又は半透明であるとき、蓄電デバイス用包装材料とした場合に、優れた外観を得ることができる。他の層は多層構造であってもよく、例えば、樹脂層と金属層とを接着するための接着剤層を含んでもよい。他の層における接着剤層は、熱融着性樹脂層と金属層との間に設けられる接着剤層と同一であっても異なってもよい。他の層の厚さは、特に限定されず、好ましくは30 μ m~60 μ m、特に好ましくは30 μ m~50 μ mである。

[0086] 本開示の蓄電デバイス用包装材料は、熱間剥離強度が高く接着性に優れる上、電解液等の溶剤に対する耐性にも優れるため、その構造を維持しつつ、内容物の変質を防止することができる。

[0087] 蓄電デバイス用包装材料をエチレンカーボネート（EC）及びジエチレンカーボネート（DEC）の混合溶媒（体積比1/1）にLiPF₆を1mol/L添加した電解液に85℃で7日間浸漬した後の、室温での金属層と熱融着性樹脂層との剥離強度は、好ましくは7N/15mm以上であり、より好ましくは9N/15mm以上である。

[0088] 蓄電デバイス用包装材料をプロピオン酸プロピルに85℃で7日間浸漬した後の、室温での金属層と熱融着性樹脂層との剥離強度は、好ましくは5N/15mm以上であり、より好ましくは9N/15mm以上である。

[0089] 80℃での金属層と熱融着性樹脂層との剥離強度は、好ましくは6N/15mm以上であり、より好ましくは9N/15mm以上である。剥離強度の測定方法は、後述する実施例にて挙げた剥離強度の測定方法が好ましい。

[0090] 蓄電デバイス用包装材料をリチウムイオン電池包装材料に用いた場合には

、電池保管又は使用環境における温度変化があっても接着性能を維持でき、特に、充電又は放電に伴う電池構成材料の化学的な温度上昇、夏期又は自動車内等の常温より高い温度範囲、及び寒冷地の外気温よりも低い温度範囲において接着性能を保つことができる。

[0091] <蓄電デバイス用包装材料の製造方法>

図1に示される蓄電デバイス用包装材料の製造方法としては、以下の方法が挙げられる。

(1) 接着剤組成物を、金属層13形成用の金属箔等の表面に塗布し、その後、組成物中の有機溶剤を除去して接着剤層12を形成し、次いで、接着剤層12が形成された面に、熱融着性樹脂層11形成用樹脂フィルム（以下、「熱融着性樹脂フィルム」という。）を接触させて、加熱しながら、圧着する方法。

(2) 接着剤組成物を、熱融着性樹脂フィルムの表面に塗布し、その後、組成物中の有機溶剤を除去して接着剤層12を形成し、次いで、接着剤層12が形成された面に、金属層13形成用の金属箔等を接触させて、加熱しながら圧着する方法。

[0092] また、図2に示される蓄電デバイス用包装材料の製造方法としては、以下の方法が挙げられる。

(3) 接着剤組成物を、他の層14を構成する樹脂層と、この樹脂層の一面側に貼り合わせや蒸着等により形成された金属層13とを有する複合フィルムにおける金属層13の表面に塗布し、その後、組成物中の有機溶剤を除去して接着剤層12を形成し、次いで、接着剤層12が形成された面と、熱融着性樹脂フィルムを接触させて、加熱しながら圧着する方法。

(4) 接着剤組成物を、熱融着性樹脂フィルムの表面に塗布し、その後、組成物中の有機溶剤を除去して接着剤層12を形成し、次いで、接着剤層12が形成された面に、他の層14を構成する樹脂層と、この樹脂層の一面側に貼り合わせや蒸着等により形成された金属層13とを有する複合フィルムにおける金属層13が形成された面を接触させて、加熱しながら圧着する方法

。

(5) 上記(1)又は(2)の方法により得られた積層体における金属層13の表面に、他の層14形成用フィルムを押し出成形する方法。

[0093] 接着剤組成物は、金属箔等の金属層形成用材料、又は、金属層及び他の層(樹脂層)を備える複合フィルムにおける金属層の表面に塗布されることが多いが、特に限定されない。金属箔を用いる場合には、厚さが $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であるアルミニウム箔を用いることが好ましい。これにより、破損が抑制された蓄電デバイス用包装材料を容易に形成することができる。また、複合フィルムを用いる場合には、金属層がアルミニウムを含み、他の層(樹脂層)がポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂等を含むことが好ましい。更に、複合フィルムを用いずに、図2に示す蓄電デバイス用包装材料を製造する場合、即ち、上記(5)の方法を採用する場合、他の層14形成用フィルムとして、ポリアミド樹脂及びポリエステル樹脂等を含むフィルムを用いることが好ましい。

[0094] 熱融着性樹脂フィルムとしては、ポリオレフィン樹脂フィルム、ポリアミド樹脂フィルム及びポリエステル樹脂フィルム等を用いることができる。これらの樹脂フィルムは、押し出法、キャスト成形法、Tダイ法及びインフレーション法等の製膜化法により得られたフィルムとすることができる。熱融着性樹脂フィルムの厚さは、通常、 $10\sim 200\mu\text{m}$ である。本開示においては、蓄電デバイス用包装材料の熱融着を容易に行うことができる点で、ポリオレフィン樹脂フィルムが好ましい。破損しにくく、耐久性に優れた蓄電デバイス用包装材料を得ることができる点で、無延伸ポリプロピレンフィルムが特に好ましい。この無延伸ポリプロピレンフィルムを用いる場合、好ましい厚さは $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ である。

[0095] 接着剤組成物は、従来、公知の方法により塗布することができ、例えば、バーコーター及びグラビアコーター等を用いて塗布することができる。塗膜の厚さ及びその乾燥温度は、特に限定されない。塗膜の乾燥温度は、特に限

定されず、作業性の観点から、好ましくは30℃～150℃である。

[0096] 上記のように、乾燥した塗膜は、一般に、粘着性及び接着性を有するので、加熱しなくても2つの部材を接着することができるが、接着する場合には、酸変性ポリオレフィンの融点並びに溶融粘度等を考慮して適切な温度に加熱しながら、圧着等する方法を適用できる。加熱条件及び圧着条件としては、例えば、温度60℃～100℃、圧力0.3MPa、圧着時間2秒である。

[0097] また、酸変性ポリオレフィンと多官能イソシアネート化合物及び／又はその誘導体との架橋反応を促進し、蓄電デバイス用包装材料を完成させるための条件（以下、「エージング条件」という。）は、特に限定されず、金属箔の材質、熱融着性樹脂フィルムの材質、溶融温度等、及び接着剤層の組成等により設定することが好ましい。エージング条件としては25℃～80℃、例えば40℃、3日～7日程度加熱することが挙げられる。

[0098] 蓄電デバイス用包装材料が使用される蓄電デバイスとしては、リチウムイオン電池及びリチウムイオンポリマー電池等二次電池等が挙げられる。

実施例

[0099] 以下に示される表中では接着剤組成物の原料は略号で示される場合があり、略号は下記を意味する。

[0100] (酸変性ポリオレフィン)

・酸変性ポリオレフィンA：以下の通りに製造された酸変性ポリオレフィン
1Lオートクレーブに、プロピレン-ブテン共重合体（三井化学社製「タフマー（登録商標）XM7070」）100重量部、トルエン150重量部及び無水マレイン酸6重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド1重量部を加え、140℃まで昇温した後、3時間攪拌した。得られた反応液を100℃まで冷却後、予め40℃に加熱したトルエン717重量部とメチルエチルケトン950重量部が入った容器に攪拌しながら注ぎ、40℃まで冷却し、更に30分間攪拌し、更に25℃まで冷却することで樹脂を析出させた。その後、当該樹脂を含有するスラリー液を遠心分離することで酸変性プロ

ピレンーブテン共重合体と無水マレイン酸および低分子量物とを分離した。

更に、遠心分離して取り出した酸変性プロピレンーブテン共重合体を、予め25℃に保温した新たな2000重量部のメチルエチルケトンが入った容器に攪拌しながら投入し、1時間攪拌を続けた。その後、スラリー液を遠心分離することで、更に酸変性プロピレンーブテン共重合体と無水マレイン酸および低分子量物とを分離した。当該操作を2回繰り返すことで、精製した。

精製後、減圧下40℃で5時間乾燥させることにより、酸変性ポリオレフィンAを得た。得られた酸変性ポリオレフィンAは重量平均分子量82,000、融点72℃、メルトフローレート24g/10分、酸価13mg KOH/gであった。

[0101] ・酸変性ポリオレフィンB：以下の通りに製造された酸変性ポリオレフィン原料となるポリオレフィンをプロピレンーブテン共重合体（三井化学社製「タフマー（登録商標）XM7080」）に変更し、無水マレイン酸の量を11重量部に変更し、ジ-tert-ブチルパーオキシドの量を2重量部に変更した以外は酸変性ポリオレフィンAと同様にすることにより、酸変性ポリオレフィンBを得た。得られた酸変性ポリオレフィンBは重量平均分子量68,000、融点76℃、メルトフローレート36g/10分、酸価24mg KOH/gであった。

[0102] ・酸変性ポリオレフィンC：以下の通りに製造された酸変性ポリオレフィンL/D=42、 $\phi=58$ mmの二軸押出機に、プロピレンーブテン共重合体（三井化学（株）製タフマーXM7070）1000重量部、無水マレイン酸15重量部、メタクリル酸ラウリル40重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン15重量部を投入した。滞留時間は10分、バレル温度は180℃（第1バレル～第7バレル）として反応し、第7バレルにて脱気を行い、残留する未反応物を除去して酸変性ポリオレフィンCを得た。得られた酸変性ポリオレフィンCは、重量平均分子量138,000、融点74℃、メルトフローレート14g/10分、酸価13

mg KOH/gであった。酸変性ポリオレフィンCのメタクリル酸ラウリルのグラフト重量は3.6重量%であり、無水マレイン酸のグラフト重量は1.1重量%であった。尚、無水マレイン酸のグラフト重量は、アルカリ滴定法により測定し、メタクリル酸ラウリルのグラフト重量は、¹H-NMRにより測定した。

[0103] ・酸変性ポリオレフィンD：以下の通りに製造された酸変性ポリオレフィンプロピレンと1-ブテンの共重合体を三井化学（株）製タフマーXM7080に変更した以外は、酸変性ポリオレフィンCと同様にすることにより、酸変性ポリオレフィンDを得た。得られた酸変性ポリオレフィンDは重量平均分子量146,000、融点85℃、メルトフローレート11g/10分、酸価15mg KOH/gであった。酸変性ポリオレフィンDのメタクリル酸ラウリルのグラフト重量は3.8重量%であり、無水マレイン酸のグラフト重量は1.3重量%gであった。

[0104] 酸変性ポリオレフィンA～Dの酸価、融点、重量平均分子量、及び、メルトフローレートを以下の表1にまとめる。

[0105] [表1]

	酸価 (mgKOH/g)	融点(°C)	重量平均分子量	メルトフロー レート(g/10分)
酸変性ポリオレフィンA	13	72	82,000	24
酸変性ポリオレフィンB	24	76	68,000	36
酸変性ポリオレフィンC	13	74	138,000	14
酸変性ポリオレフィンD	15	85	146,000	11

[0106] (多官能イソシアネート化合物)

・多官能イソシアネート化合物A：ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、NCO含有量23%

・多官能イソシアネート化合物B：ヘキサメチレンジイソシアネートとイソホロンジイソシアネートとのイソシアヌレート体の溶液、NCO含有量12%

[0107] (硬化触媒)

・DOTL：ジラウリン酸ジオクチルスズ

[0108] 酸変性ポリオレフィンA～Dの酸価、融点、重量平均分子量、及び、メルトフローレートは以下に記載の方法に従って測定した。

(酸価の測定)

(1) 酸変性していない樹脂（プロピレンブテン共重合体）35gとオクタデシルコハク酸無水物（無添加、1g、2g、4g）をそれぞれ秤量しておき、170℃に加熱したラボプラストミル（（株）東洋精機製作所製）に入れて、加熱攪拌し、オクタデシルコハク酸無水物含有量が異なる4種のサンプルを作製した。

(2) 各サンプルを少量切り出して、厚さ1mmのフッ素樹脂製シート2枚で挟み、110℃のホットプレスで加圧してフィルム状に成型した。このフィルムを130℃で5時間真空乾燥して酸無水物環を100%閉環させ、室温まで冷却した後、乾燥材と共に防湿袋に入れて密封し、室温で1日以上放置してから透過法で赤外吸収スペクトルを測定した。(3) 4種のサンプルの透過IRスペクトルから、約 1165 cm^{-1} の吸収（樹脂由来のピーク）に対する約 1799 cm^{-1} 吸収（酸無水物由来のピーク）の吸光度比とオクタデシルコハク酸無水物含有量とをプロットして検量線を作成した。

(4) 酸変性ポリオレフィンA～Dをそれぞれ130℃で5時間真空乾燥して酸無水物環を100%閉環させ、室温まで冷却した後、乾燥状態で1日以上放置してから透過法で赤外吸収スペクトルを測定した。

(5) (4)で測定したスペクトルから 1165 cm^{-1} の吸収に対する 1799 cm^{-1} の吸光度比を求め、(3)で作成した検量線と対比させて、酸価を測定した。

[0109] (融点の測定)

JIS K7121(2012)に準じて融点を測定した。具体的には、示差走査熱量計を用いて得られた熱流束曲線の二次昇温の極小となる温度から融点を決定した。熱流束曲線は試料約10mgを-50℃まで冷却して5分間保持し、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で150℃まで昇温して5分間保持し、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$

／minで−50℃まで冷却して5分間保持した後、10℃／minで150℃まで昇温して5分間保持し、10℃／minで−50℃まで冷却することにより得た。

装置：エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製DSC6220

測定雰囲気：窒素雰囲気下

[0110]（重量平均分子量の測定）

酸変性ポリオレフィンの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用いて、ポリスチレン換算により求めた。測定に用いた装置及び測定条件は以下の通りとした。

装置：東ソー（株）製型式名「HLC-8320」

カラム：東ソー（株）製TSKgel-SuperMultipore
HZ-M（4.6mmID×15cm）×3本

溶媒：テトラヒドロフラン

カラム温度：40℃

検出器：RI（示差屈折率検出器）

流速：350μL／min

[0111]（メルトフローレートの測定）

JIS K7210-1（2014）に準拠してメルトフローレートを測定した。具体的には、（株）東洋精機製作所製メルトインデクサG-02型を用い、炉内温度130℃、荷重2.16kgにて、自動測定モードで測定を行った。

[0112] <実施例1>

（接着剤溶液の作製）

酸変性ポリオレフィンA 15gとメチルシクロヘキサン：メチルエチルケトン＝51：34（重量比）の混合溶剤85gとを冷却管と攪拌モーターを装備した四つ口フラスコに量り取り、乾燥窒素気流下で、オイルバスに浸して70℃に加熱しながら攪拌し、酸変性ポリオレフィンAを完全に溶解させ、室温まで冷却した。ここに多官能イソシアネート化合物A 3.5g、多官

能イソシアネート化合物B 3.5 g、メチルエチルケトン3.0 g、触媒としてジラウリン酸ジオクチルスズ0.13 gを攪拌混合した溶液を全量加えて攪拌し、接着剤溶液とした。接着剤溶液中、イソシアネート基のモル数と酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数の比率（NCO/COOH）は8.4であった。

[0113]（剥離強度評価用テストピースの作製）

接着剤溶液を、バーコーターを用いて接着剤塗布面に化成処理を施した厚さ40 μm のアルミニウム箔に塗布した。このとき、乾燥後の平均的な接着剤の厚さが2 μm ～4 μm になるようにあらかじめバーコーターのギャップ調整を行った。また、以降で実施する剥離強度の測定の際に、引張試験機をつかみ具に挟む部分には、接着剤を塗布しないようにした。このアルミニウム箔を80℃に加熱したオープン内で1分間乾燥させ、接着剤に接する面にコロナ放電処理を行った厚さ80 μm のCPP（キャストポリプロピレン）フィルムを重ね合わせ、ロール温度80℃のロールラミネーターで挟んで貼り合わせた。これを40℃のオープン内で1週間養生して硬化反応を進めてから、15 mm幅の短冊状に切り出して、剥離強度評価用テストピースとした。

[0114]（剥離強度の測定）

恒温槽付き引張試験機（（株）島津製作所製オートグラフAGS-X）を用いて、引っ張り速度100 mm/分をつかみ具が100 mm移動するまでT形剥離試験を行い、移動距離40 mmから100 mmの剥離強度を平均して剥離強度（N/15 mm）とした。剥離試験の温度は室温（rt、23℃、以下同様）、80℃及び120℃の3点で行った。

[0115]（溶剤浸漬後の剥離強度の測定）

接液部がフッ素樹脂製の耐圧容器に剥離強度評価用テストピースを入れ、テストピースが完全に浸るまで、溶剤を入れて密栓した。浸漬する溶剤として、エチレンカーボネート（EC）及びジエチレンカーボネート（DEC）の混合溶媒（体積比1/1）にLiPF₆を1 mol/L添加した電解液及び

プロピオン酸プロピル（PrP）の2種を評価した。この容器を85℃に設定したオープンに入れ、7日間放置した。剥離強度評価用テストピースを取り出して、室温の水に2時間浸漬後、表面の水を拭きとって、室温（rt）で引張試験機（（株）島津製作所製オートグラフAGS-X）を用いて、引っ張り速度100mm/分でつかみ具が100mm移動するまでT形剥離試験を行い、移動距離40mmから100mmまでの剥離強度を平均して剥離強度（N/15mm）とした。

[0116] <実施例2～4及び比較例1～5>

実施例2～4及び比較例1～5（酸変性ポリオレフィン、多官能イソシアネート化合物、硬化触媒）は表2に記載される通りとし、実施例1と同様の方法で接着剤溶液を作製した。実施例1と同様の方法で剥離強度評価用テストピースをそれぞれ作製し、実施例1と同様に評価した。

[0117] 実施例1～4及び比較例1～5の剥離強度の測定結果も組成とともに表2にまとめた。

[0118]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
酸変性ポリオレフィンA(g)	15	15	15	15	—	—	—	—	—
酸変性ポリオレフィンB(g)	—	—	—	—	15	15	—	—	—
酸変性ポリオレフィンC(g)	—	—	—	—	—	—	15	15	—
酸変性ポリオレフィンD(g)	—	—	—	—	—	—	—	—	15
メチルシクロヘキサンの	51	51	51	51	51	51	51	51	51
メチルエチルケトン(g)	34	34	34	34	34	34	34	34	34
DOTL(g)	0.13	0.13	0.13	0.18	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
多官能イソシアネート化合物A(g)	3.5	3.5	3.0	1.5	3.5	3.0	3.5	3.0	3.5
多官能イソシアネート化合物B(g)	3.5	2.3	—	—	3.5	—	3.5	—	3.5
NCO/COOH	8.4	7.4	4.7	2.4	4.5	2.6	8.4	4.7	7.3
剥離強度 (N/15mm)	rt	24	24	24	23	23	24	23	23
	80°C	12	11	7	7	5	4	5	5
	120°C	7	6	5	5	3	3	2	4
7日間浸漬後の 剥離強度(N/15mm)	EC/DEC/LiPF ₆	13	13	11	11	6	8	8	7
	PrP	12	12	8	7	4	3	2	3

[0119] 表2に示すように、実施例の蓄電デバイス用包装材料は、比較例の蓄電デバイス用包装材料に比べ、電解液への耐久性に優れるものであった。

また、実施例の中でも多官能イソシアネート化合物Aに加えて多官能イソシアネート化合物Bを含む接着剤層を有する蓄電デバイス用包装材料は、電解液への耐久性が特に優れるものであった。

さらに、表2に示すように、実施例の蓄電デバイス用包装材料は、高温時における接着耐久性にも優れるものであった。

[0120] 2023年5月19日に出願された日本国特許出願2023-083431号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

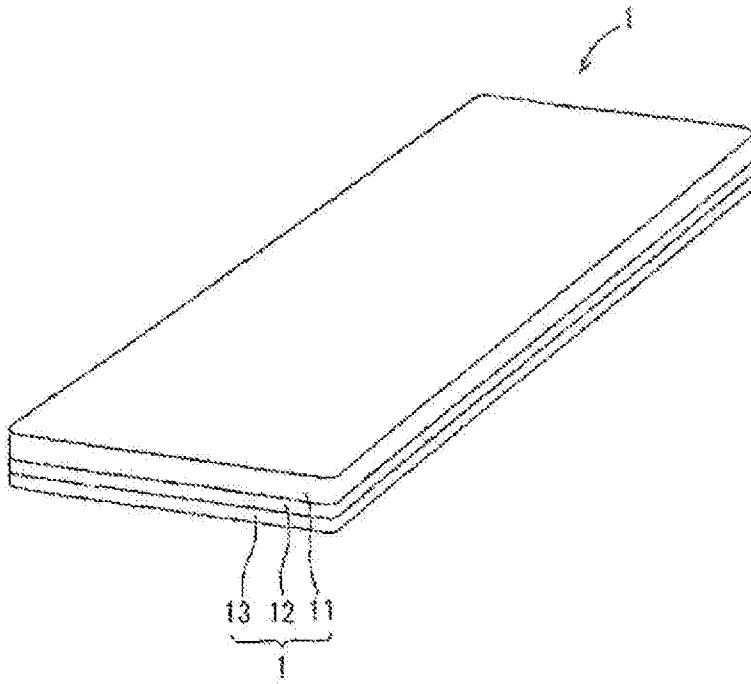
請求の範囲

- [請求項1] 接着剤層と、前記接着剤層の一面側に接合された金属層と、前記接着剤層の他面側に接合された熱融着性樹脂層とを備え、
- 前記接着剤層が、酸変性ポリオレフィンと多官能イソシアネート化合物及び／又はその誘導体とを含有する接着剤組成物の硬化物であり、
- 前記酸変性ポリオレフィンの、酸価が5 mg KOH / g ~ 16 mg KOH / g であり、重量平均分子量が70,000 ~ 120,000 であり、かつ、融点が60°C ~ 85°Cである
- 蓄電デバイス用包装材料。
- [請求項2] 前記多官能イソシアネート化合物及び／又はその誘導体が、少なくとも2種の多官能イソシアネート化合物及び／又はその誘導体を含む請求項1に記載の蓄電デバイス用包装材料。
- [請求項3] 前記多官能イソシアネート化合物が、脂環式多官能イソシアネート化合物及び脂肪族多官能イソシアネート化合物を含む請求項2に記載の蓄電デバイス用包装材料。
- [請求項4] 前記脂環式多官能イソシアネート化合物が、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、及び、それらの組み合わせよりなる群から選択され、
- 前記脂肪族多官能イソシアネート化合物が、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及び、それらの組み合わせよりなる群から選択される請求項3に記載の蓄電デバイス用包装材料。
- [請求項5] 前記多官能イソシアネート化合物中のイソシアネート基のモル数と前記酸変性ポリオレフィン中のカルボキシ基のモル数の比率（イソシアネート基のモル数 / カルボキシ基のモル数）が、1.5 ~ 10 であり、但し、酸無水物構造（-CO-O-CO-）は、酸無水物構造1

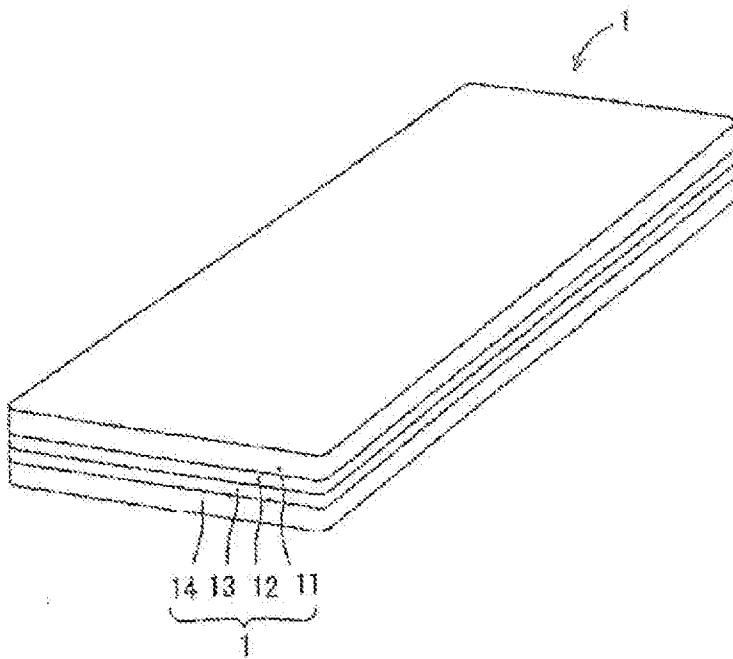
モル当たり2モルのカルボキシ基として、カルボキシ基に含まれる、請求項1又は請求項2に記載の蓄電デバイス用包装材料。

- [請求項6] 前記接着剤組成物が、溶剤をさらに含み、
前記溶剤が、脂環族系有機溶剤とケトン系有機溶剤とを含む混合溶媒である請求項1又は請求項2に記載の蓄電デバイス用包装材料。
- [請求項7] 前記脂環族系有機溶剤と前記ケトン系有機溶剤との重量比率（脂環族系有機溶剤の重量／ケトン系有機溶剤の重量）が、 $2/8 \sim 8/2$ である請求項6に記載の蓄電デバイス用包装材料。
- [請求項8] 前記酸変性ポリオレフィンの 130°C 、 2.16kg 荷重でのメルトフローレートが、 $21\text{g}/10\text{分} \sim 31\text{g}/10\text{分}$ である請求項1又は請求項2に記載の蓄電デバイス用包装材料。
- [請求項9] エチレンカーボネート（EC）及びジエチレンカーボネート（DEC）の混合溶媒（体積比 $1/1$ ）に LiPF_6 を 1mol/L 添加した電解液に 85°C で7日間浸漬後、室温での前記金属層と前記熱融着性樹脂層との剥離強度が、 $7\text{N}/15\text{mm}$ 以上であり、
プロピオン酸プロピルに 85°C で7日間浸漬後、室温での前記金属層と前記熱融着性樹脂層との剥離強度が、 $5\text{N}/15\text{mm}$ 以上である請求項1又は請求項2に記載の蓄電デバイス用包装材料。
- [請求項10] 80°C での前記金属層と前記熱融着性樹脂層との剥離強度が、 $6\text{N}/15\text{mm}$ 以上である請求項1又は請求項2に記載の蓄電デバイス用包装材料。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 50/129</i> (2021.01)i; <i>C09J 7/35</i> (2018.01)i; <i>C09J 123/26</i> (2006.01)i; <i>H01M 50/105</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/119</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/121</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/131</i> (2021.01)i FI: H01M50/129; C09J7/35; C09J123/26; H01M50/105; H01M50/119; H01M50/121; H01M50/131		
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) C09J, H01M, H01G11/78		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	WO 2021/106849 A1 (TOYO BOSEKI) 03 June 2021 (2021-06-03) paragraphs [0008], [0026], [0045]-[0064], claims	1-10
X	JP 2020-29557 A (TOYO BOSEKI) 27 February 2020 (2020-02-27) claims, paragraphs [0008], [0031], [0042]-[0062]	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 31 July 2024		Date of mailing of the international search report 13 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/018232

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/106849 A1	03 June 2021	US 2022/0416334 A1 paragraphs [0009], [0040], [0061]-[0089], p. 8 EP 4067451 A1 CN 114761508 A KR 10-2022-0104032 A	
JP 2020-29557 A	27 February 2020	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 50/129(2021.01)i; C09J 7/35(2018.01)i; C09J 123/26(2006.01)i; H01M 50/105(2021.01)i; H01M 50/119(2021.01)i; H01M 50/121(2021.01)i; H01M 50/131(2021.01)i FI: H01M50/129; C09J7/35; C09J123/26; H01M50/105; H01M50/119; H01M50/121; H01M50/131</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09J, H01M, H01G11/78</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年	
日本国実用新案公報	1922 - 1996年										
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年										
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年										
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年										
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/106849 A1（東洋紡株式会社）03.06.2021（2021-06-03） [0008]、[0026]、[0045]ないし[0064]、請求の範囲</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-29557 A（東洋紡株式会社）27.02.2020（2020-02-27） 特許請求の範囲、段落0008、0031、0042ないし0062</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2021/106849 A1（東洋紡株式会社）03.06.2021（2021-06-03） [0008]、[0026]、[0045]ないし[0064]、請求の範囲	1-10	X	JP 2020-29557 A（東洋紡株式会社）27.02.2020（2020-02-27） 特許請求の範囲、段落0008、0031、0042ないし0062	1-10
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	WO 2021/106849 A1（東洋紡株式会社）03.06.2021（2021-06-03） [0008]、[0026]、[0045]ないし[0064]、請求の範囲	1-10									
X	JP 2020-29557 A（東洋紡株式会社）27.02.2020（2020-02-27） 特許請求の範囲、段落0008、0031、0042ないし0062	1-10									
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>31.07.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>13.08.2024</p>										
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>神田 和輝 4X 3439</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3877</p>										

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/JP2024/018232

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/106849 A1	03.06.2021	US 2022/0416334 A1 [0009]、[0040]、[0061]な いし[0089]、第8頁 EP 4067451 A1 CN 114761508 A KR 10-2022-0104032 A	
JP 2020-29557 A	27.02.2020	(ファミリーなし)	