



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112639042 B

(45) 授权公告日 2022. 10. 28

(21) 申请号 201980055482.1

(22) 申请日 2019.09.03

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112639042 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(30) 优先权数据  
2018-164976 2018.09.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.02.23

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2019/034645 2019.09.03

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/050277 JA 2020.03.12

(73) 专利权人 东亚合成株式会社  
地址 日本东京

(72) 发明人 伊藤隆浩 平川真

(74) 专利代理机构 上海旭诚知识产权代理有限公司 31220  
专利代理师 郑立 周素霞

(51) Int.Cl.  
C09J 123/26 (2006.01)  
C09J 11/06 (2006.01)  
C09J 151/06 (2006.01)  
B32B 15/08 (2006.01)  
B32B 7/12 (2006.01)  
H01M 50/124 (2021.01)

(56) 对比文件  
JP 2016125042 A, 2016.07.11  
WO 2015019841 A1, 2015.02.12  
WO 2018116555 A1, 2018.06.28

审查员 韩亚琛

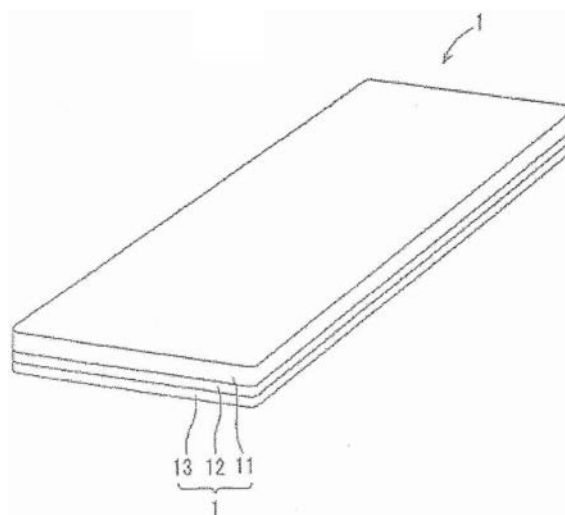
权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

粘合剂组合物及使用该粘合剂组合物的热熔性构件

(57) 摘要

本发明涉及一种粘合剂组合物,其包含有机溶剂、具有可溶于该有机溶剂的酸性基及/或酸酐基的聚烯烃(A)、以及异氰酸酯化合物,其中该异氰酸酯化合物是具有脂环结构的异氰酸酯化合物及/或其衍生物(B)。



1. 一种粘合剂组合物,其包含有机溶剂、具有可溶于该有机溶剂的酸性基及/或酸酐基的聚烯烃(A)、以及异氰酸酯化合物,其中该异氰酸酯化合物是具有脂环结构的异氰酸酯化合物及/或其衍生物(B);

其中,

(i) 所述粘合剂组合物进一步包括固化催化剂;

(ii) 所述粘合剂组合物可选地进一步包括不具有脂环结构的脂肪族异氰酸酯化合物及/或其衍生物(C);以及

(iii) 对于所述粘合剂组合物中的所述成分(B)与所述成分(C)的NCO含量的比率,当所述成分(B)与所述成分(C)的NCO的合计量为100%时,成分(B)的NCO含量比率为30~100%;

其中,所述异氰酸酯化合物的异氰酸酯基与所述成分(A)的羧酸基的当量比(NCO/COOH)为0.5~6.0。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,所述具有脂环结构的异氰酸酯化合物是选自由氢化亚二甲苯基二异氰酸酯及其衍生物、和4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)及其异构体以及其衍生物组成的组中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,还包含不具有脂环结构的脂肪族异氰酸酯化合物及/或其衍生物(C)。

4. 根据权利要求3所述的粘合剂组合物,其中,所述不具有脂环结构的脂肪族异氰酸酯化合物是具有碳数4~18的直链状烷基的化合物。

5. 根据权利要求3所述的粘合剂组合物,其中,所述具有脂环结构的异氰酸酯化合物的衍生物及/或不具有脂环结构的脂肪族异氰酸酯化合物的衍生物是包含选自由异氰脲酸酯键、缩二脲键、氨基甲酸酯键及脲基甲酸酯键组成的组中的至少一种键的化合物。

6. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,所述成分(A)是用含酸性基的单体及/或含有酸酐基的单体接枝改性的聚烯烃,其接枝量为0.10~30质量%。

7. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,所述成分(A)是用碳数8~18的烷基醇与(甲基)丙烯酸的酯化物接枝改性的聚烯烃,其接枝量为0.10~20质量%。

8. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中,所述成分(A)的重量平均分子量为15,000~200,000,熔点为50~100℃。

9. 一种热熔性构件,其特征在于,包括:由权利要求1~8中任一项所述的粘合剂组合物固化而成的粘合剂层,接合在该粘合剂层的一面侧的金属层,及接合在该粘合剂层的另一面侧的热熔性树脂层。

10. 一种锂离子电池用包装材料,其包含权利要求9所述的热熔性构件。

## 粘合剂组合物及使用该粘合剂组合物的热熔性构件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粘合剂组合物及使用该粘合剂组合物的热熔性构件,可用于电气领域、汽车领域及工业领域等各种工业用产品领域,并且属于这些技术领域。

### 背景技术

[0002] 热熔型粘合剂组合物是加工成膜状或片状而使用,通过在构件表面层叠该粘合剂组合物而形成粘合性膜或片,利用于电气领域、汽车领域及工业领域等各种工业用产品领域。

[0003] 已经提出了各种粘合剂组合物用来粘合所述多个领域中使用的成型体,所述成型体由聚烯烃制成,与铁、铝、钛及其它金属等、以及其合金等金属构件的粘合性差。

[0004] 在JP特开平4-18480号公报中公开了一种粘合剂组合物,通过将包括含羧酸的聚烯烃、含羧酸的环氧树脂、多异氰酸酯化合物、以及根据需要的环氧树脂的成分溶解并分散在有机溶剂而形成。

[0005] 在JP特开2015-36385号公报中公开了一种粘合剂组合物,包含具有羧基或酸酐基的聚烯烃、多官能异氰酸酯化合物及溶剂,且聚烯烃的玻璃转变温度、熔点及熔化热为特定值。

### 发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

[0007] 但是,JP特开平4-18480号公报及JP特开2015-36385号公报中记载的粘合剂组合物在室温(25℃)下的粘合性(以下称为“常温剥离强度”)为5N/15mm以上,虽然处于实用范围内,但仍有改善的余地,并且在约80℃的高温下的粘合性(以下称为“高温剥离强度”)不足。

[0008] 此外,当使用这些粘合剂组合物制造锂离子电池用包装材料时,该包装材料在正常使用期间不会与电解液接触,但要防备异常时浸渍于约80℃的高温电解液后依然具有足够的粘合性(以下称为“耐电解液性”),这一点并不充分。

[0009] 本发明的一实施方式的目的旨在提供一种粘合剂组合物及使用该粘合剂组合物的热熔性构件,常温剥离强度高达20N/15mm以上,且高温剥离强度高达10N/15mm以上,粘合性优异,即使用作锂离子电池用包装材料时也具有优异的耐电解液性。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明人为了解决所述问题进行了努力研究,结果发现,当粘合剂组合物包含有机溶剂、具有可溶于该有机溶剂的酸性基及/或酸酐基的聚烯烃、以及特定的异氰酸酯化合物时,常温剥离强度及高温剥离强度高,粘合性优异,即使用作锂离子电池用包装材料时也具有优异的耐电解液性,从而完成了本发明。

[0012] 本发明包含以下实施方式。

[0013] **【1】**一种粘合剂组合物,其包含有机溶剂、具有可溶于该有机溶剂的酸性基及/或

酸酐基的聚烯烃(A)、以及异氰酸酯化合物,该异氰酸酯化合物是具有脂环结构的异氰酸酯化合物及/或其衍生物(B)。

[0014] 【2】根据【1】所述的粘合剂组合物,其中,所述具有脂环结构的异氰酸酯化合物是选自由氢化亚二甲苯基二异氰酸酯及其衍生物、和4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)及其异构体以及其衍生物组成的组中的至少一种。

[0015] 【3】根据【1】或【2】所述的粘合剂组合物,其中,还包含不具有脂环结构的脂肪族异氰酸酯化合物及/或其衍生物(C)。

[0016] 【4】根据【1】~【3】中任一项所述的粘合剂组合物,其中,所述不具有脂环结构的脂肪族异氰酸酯化合物是具有碳数4~18的直链状烷基的化合物。

[0017] 【5】根据【1】~【4】中任一项所述的粘合剂组合物,其中,所述具有脂环结构的异氰酸酯化合物的衍生物及/或不具有脂环结构的脂肪族异氰酸酯化合物的衍生物是包含选自由异氰脲酸酯键、缩二脲键、氨基甲酸酯键及脲基甲酸酯键组成的组中的至少一种键的化合物。

[0018] 【6】根据【1】~【5】中任一项所述的粘合剂组合物,其中,所述成分(A)是用含酸性基的单体及/或含有酸酐基的单体接枝改性的聚烯烃,其接枝量为0.10~30质量%。

[0019] 【7】根据【1】~【6】中任一项所述的粘合剂组合物,其中,所述成分(A)是用碳数8~18的烷基醇与(甲基)丙烯酸的酯化物接枝改性的聚烯烃,其接枝量为0.10~20质量%。

[0020] 【8】根据【1】~【7】中任一项所述的粘合剂组合物,其中,所述成分(A)的重量平均分子量为15,000~200,000,熔点为50~100℃。

[0021] 【9】一种热熔性构件,其特征在于包括:由【1】~【8】中任一项所述的粘合剂组合物固化而成的粘合剂层;接合在该粘合剂层的一面侧的金属层;及接合在该粘合剂层的另一面侧的热熔性树脂层。

[0022] 【10】一种锂离子电池用包装材料,其包含【9】所述的热熔性构件。

[0023] 发明效果

[0024] 根据本公开的粘合剂组合物及使用该粘合剂组合物的热熔性构件,常温剥离强度及高温剥离强度高,粘合性优异,并且即使用作锂离子电池用包装材料时也具有优异的耐电解液性。

## 附图说明

[0025] 图1是示出本公开的热熔性构件的一个示例的概略立体图。

[0026] 图2是示出本公开的热熔性构件的另一示例的概略立体图。

## 具体实施方式

[0027] 本发明的第一形态(本公开的粘合剂组合物)涉及一种粘合剂组合物,其包含有机溶剂、具有可溶于该有机溶剂的酸性基及/或酸酐基的聚烯烃(A)、以及异氰酸酯化合物,该异氰酸酯化合物是具有脂环结构的异氰酸酯化合物及/或其衍生物(B)。

[0028] 以下,说明成分(A)、成分(B)、成分(C)、有机溶剂、其它成分、粘合剂组合物、粘合剂组合物的制造方法、热熔性构件、热熔性构件的制造方法及用途。

[0029] 另外,本说明书中将丙烯酸及/或甲基丙烯酸表示为(甲基)丙烯酸。

[0030] 1.成分(A)

[0031] 成分(A)是具有酸性基及/或酸酐基的聚烯烃。

[0032] 作为成分(A)优选为用含酸性基的单体及/或含有酸酐基的单体改性的聚烯烃,其常温剥离强度及高温剥离强度高。

[0033] 作为成分(A)优选为用含酸性基的单体及/或含有酸酐基的单体、以及(甲基)丙烯酸酯改性的聚烯烃,其对有机溶剂的溶解性、与其它树脂的相容性优异。

[0034] 作为成分(A)的聚烯烃结构单元的具体示例,可列举分别来自乙烯、丙烯、以及1-丁烯、异丁烯、1-己烯及1-辛烯等 $\alpha$ -烯烃的结构单元。所述结构单元之中,当被粘合物是结晶性聚乙烯、聚丙烯等粘合性差的非极性聚烯烃树脂时,从提高高温剥离强度及耐电解液性方面出发,优选分别来自乙烯、丙烯及1-丁烯的结构单元。

[0035] 作为酸性基的具体示例,可列举羧酸基、磺酸基及磷酸基等,这些之中,从易于改性方面出发,优选为羧酸基。

[0036] 作为酸酐基的具体示例,可列举羧酸酐基、磺酸酐基及磷酸酐基等,这些之中,从原料容易获得且易于改性方面出发,优选为羧酸酐基。

[0037] 作为改性方法可采用已知的方法。例如可列举在熔融混炼或有机溶剂中存在有机过氧化物及脂肪族偶氮化合物等已知的自由基聚合起始剂时,使含酸性基的单体及/或含有酸酐基的单体与聚烯烃加成反应的接枝改性、以及含酸性基的单体及/或含有酸酐基的单体与烯烃类的共聚等。

[0038] 成分(A)也可以进一步用(甲基)丙烯酸烷基酯接枝改性,作为(甲基)丙烯酸烷基酯,优选为碳数8~18的烷基醇与(甲基)丙烯酸的酯化物(以下称为“(甲基)丙烯酸长链烷基酯”)。

[0039] 当提高成分(A)中的含酸性基的单体的接枝量、含有酸酐基的单体的接枝量及(甲基)丙烯酸长链烷基酯的接枝量时,作为原料的未改性的聚烯烃可列举聚乙烯、聚丙烯、丙烯与乙烯的无规共聚物、丙烯与乙烯的嵌段共聚物、乙烯与 $\alpha$ -烯烃的无规共聚物、乙烯与 $\alpha$ -烯烃的嵌段共聚物、丙烯与 $\alpha$ -烯烃的无规共聚物、丙烯与 $\alpha$ -烯烃的嵌段共聚物等。

[0040] 这些之中,当被粘合物是结晶性聚乙烯、聚丙烯等的粘合性差的非极性聚烯烃树脂时,从可以提高高温剥离强度及耐电解液性方面出发,优选为丙烯-乙烯共聚物、丙烯-1-丁烯共聚物及丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物等的聚丙烯类聚合物。此外,聚烯烃中的丙烯单元更优选为50质量%以上。

[0041] 为了提高成分(A)中的含酸性基的单体的接枝量、含有酸酐基的单体的接枝量及(甲基)丙烯酸长链烷基酯的接枝量,优选使用过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、过氧化月桂酰、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷及氢过氧化枯烯等有机过氧化物,并且可使用反应助剂及用于调整树脂稳定性的稳定剂。

[0042] 作为反应助剂的具体示例,可列举苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、己二烯及二环戊二烯等。

[0043] 作为稳定剂的具体示例,可列举苯二酚、苯醌及亚硝基苯基羟基化合物等。

[0044] 1-1.含酸性基的单体

[0045] 作为用作成分(A)的原料的含酸性基的单体,可列举在同一分子内具有乙烯性双键及羧酸基等的化合物,具体来说,可列举各种不饱和一元羧酸化合物、不饱和二羧酸化合

物及不饱和三羧酸化合物等。

[0046] 作为不饱和一元羧酸化合物的具体示例,可列举丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸及异巴豆酸等。

[0047] 作为不饱和二羧酸化合物的具体示例,可列举马来酸、衣康酸、柠康酸、四氢邻苯二甲酸、纳迪克酸及恩迪克酸等。

[0048] 作为不饱和三羧酸化合物,可列举乌头酸等。

[0049] 作为含酸性基的单体,从易于改性且粘合性优异方面出发,优选为不饱和二羧酸化合物及不饱和三羧酸化合物,更优选为衣康酸、马来酸及乌头酸。

[0050] 这些含酸性基的单体可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0051] 当一部分用于改性的含酸性基的单体未反应时,为了抑制对粘合力的恶劣影响,优选通过热蒸馏或再沉淀纯化等已知的方法将未反应的含酸性基的单体除去后再作为成分(A)使用。

[0052] 当聚烯烃的成分(A)用含酸性基的单体接枝改性时,成分(A)中的含酸性基的单体的接枝量相对于成分(A)的总质量优选为0.10~30质量%。从可以确保对溶剂的溶解性及对金属被粘合物等材料的粘合性方面出发,优选为0.10质量%以上,更优选为0.50质量%以上。此外,从可以获得充分的粘合性方面出发,优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下。

[0053] 含酸性基的单体的接枝量可以采用已知的方法测量。例如,可以通过碱滴定法或傅里叶转换红外光谱法求出。

[0054] 1-2. 含有酸酐基的单体

[0055] (A)作为用作成分的原料的含有酸酐基的单体,可列举同一分子内具有乙烯性双键及羧酸酐基等的化合物,具体来说,可列举所述不饱和一元羧酸化合物的酸酐、所述不饱和二羧酸化合物的酸酐及所述不饱和三羧酸化合物的酸酐等。

[0056] 作为不饱和一元羧酸化合物的酸酐的具体示例,可列举丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐、巴豆酸酐及异巴豆酸酐等。

[0057] 作为不饱和二羧酸化合物的酸酐的具体示例,可列举马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、纳迪克酸酐及恩迪克酸酐等。

[0058] 作为不饱和三羧酸化合物的酸酐的具体示例,可列举乌头酸酐等。

[0059] 作为含有酸酐基的单体,从易于改性且粘合性优异方面出发,优选为不饱和二羧酸化合物的酸酐及不饱和三羧酸化合物的酸酐,更优选为衣康酸酐、马来酸酐及乌头酸酐。

[0060] 这些含有酸酐基的单体可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0061] 当一部分用于改性的含有酸酐基的单体未反应时,为了抑制对粘合力的恶劣影响,优选通过热蒸馏或再沉淀纯化等已知的方法将未反应的含有酸酐基的单体除去,然后再作为成分(A)使用。

[0062] 当聚烯烃的成分(A)用含有酸酐基的单体接枝改性时,成分(A)中的含有酸酐基的单体的接枝量相对于成分(A)的总量优选为0.10~30质量%。从可以确保对溶剂的溶解性及对金属被粘合物等材料的粘合性方面出发,优选为0.10质量%以上,更优选为0.50质量%以上。此外,从可以获得充分的粘合性方面出发,优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下。

[0063] 含有酸酐基的单体的接枝量可以通过已知的方法测量。例如,可以通过碱滴定法或傅里叶转换红外光谱法求出。

[0064] 1-3. (甲基)丙烯酸长链烷基酯

[0065] 作为用作成分(A)的原料的(甲基)丙烯酸长链烷基酯的具体示例,可列举(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯及(甲基)丙烯酸硬脂酯等,从可以提高被粘合物是粘合性差的非极性聚烯烃树脂时的粘合性方面出发,优选为(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯及(甲基)丙烯酸十三烷基酯。

[0066] 成分(A)中的所述(甲基)丙烯酸长链烷基酯的接枝量相对于成分(A)的总量优选为0.10~20质量%。从可以良好地保持成分(A)对溶剂的溶解性、与其它树脂的相容性、及粘合性方面出发,优选为0.10质量%以上。此外,从可以良好地保持粘合性方面出发,优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5.0质量%以下。

[0067] 所述(甲基)丙烯酸长链烷基酯的接枝量可以通过已知的方法测量。例如,可以通过傅里叶转换红外光谱法或<sup>1</sup>H-NMR法求出。

[0068] 根据目的不同,可以在不损害本公开的粘合剂组合物的特性的范围内,组合使用含酸性基的单体及/或含有酸酐基的单体、以及所述(甲基)丙烯酸长链烷基酯以外的单体(以下称为“其它单体”)。

[0069] 作为其它单体的具体示例,可列举(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯及含异氰酸酯的(甲基)丙烯酸等所述以外的(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、环己基乙烯基醚、二环戊二烯等能够与烯烃类共聚的不饱和单体等。

[0070] 通过组合使用其它单体,可以进一步提高粘合性及对溶剂的溶解性、含酸性基的单体的接枝量及/或含有酸酐基的单体的接枝量、以及所述(甲基)丙烯酸长链烷基酯的接枝量。另外,其它单体的使用量理想的是不超过含酸性基的单体的接枝量及/或含有酸酐基的单体的接枝量、以及所述(甲基)丙烯酸长链烷基酯的接枝量的合计量。

[0071] 作为成分(A),也可以是根据目的并在不损害本公开的粘合剂组合物的特性的范围内,除了具有酸性基及/或酸酐基外还具有乙烯性不饱和基的聚烯烃。

[0072] 作为向成分(A)中导入乙烯性不饱和基的方法,例如可列举对成分(A)所具有的酸性基及/或酸酐基,加成(甲基)丙烯酸羟乙酯等含羟基的乙烯性不饱和单体、及(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含环氧基的乙烯性不饱和单体的方法等。

[0073] 成分(A)的重量平均分子量优选为15,000~200,000。从可以提高常温剥离强度及耐电解液性方面出发,优选为15,000以上,更优选为30,000以上,进一步优选为40,000以上。此外,从可以提高粘合剂组合物向有机溶剂的溶解性方面出发,优选为200,000以下,更优选为150,000以下。

[0074] 本公开中,重量平均分子量是指将通过凝胶渗透色谱法测量出的分子量换算成聚苯乙烯而获得的值。

[0075] 成分(A)的熔点优选为50~100℃。从可以获得充分的剥离强度方面出发,优选为50℃以上,更优选为60℃以上。此外,从可以获得充分的低温保存稳定性方面出发,优选为100℃以下,更优选为95℃以下。

[0076] 成分(A)的熔点按如下方式测量。

[0077] 依据JIS K 7121(1987年制定)的规定,使用差示扫描量热计,以升温速度10℃/

min进行测量,将结晶化时的温度作为熔点(以下称为“ $T_m$ ”)。

[0078] 本公开的粘合剂组合物包含的成分(A)可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0079] 从高温剥离强度及耐电解液性优异方面出发,相对于粘合剂组合物的固体成分100质量%,成分(A)的含量优选为80~100质量%,更优选为90~100质量%。

## [0080] 2. 异氰酸酯化合物

[0081] 作为本公开的粘合剂组合物中使用的异氰酸酯化合物,使用的是具有脂环结构的烃的异氰酸酯化合物及/或其衍生物(B)、不具有脂环结构的饱和脂肪族烃的异氰酸酯化合物及/或其衍生物(C)。

[0082] 成分(B)与成分(A)的相容性良好,因此具有提高固化物的交联密度的作用,提高高温剥离强度并减少粘合剂由于电解液等引起溶胀的效果,成分(C)具有提高与被粘合物的密接性的效果。

### [0083] 2-1. 成分(B)

[0084] 成分(B)是具有脂环结构的异氰酸酯化合物(以下称为“成分(b)”)及/或其衍生物。

[0085] 作为成分(b)的具体示例,可列举氢化的亚二甲苯基二异氰酸酯(包括结构异构体1,2-双(异氰酸甲酯)环己烷、1,3-双(异氰酸甲酯)环己烷及1,4-双(异氰酸甲酯)环己烷、以及它们的立体异构体)、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)及其结构异构体(2,2'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)及2,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯))、以及它们的立体异构体、降冰片烷二亚甲基异氰酸酯、以及异佛尔酮二异氰酸酯(包括异构体)等。

[0086] 作为成分(b),从提高高温剥离强度的效果高方面出发,优选具有至少一个以上的脂环结构的二异氰酸酯化合物,这些之中,更优选为氢化亚二甲苯基二异氰酸酯、以及4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)及其异构体。

[0087] 作为成分(b)的衍生物,优选为含有异氰脲酸酯键、缩二脲键、氨基甲酸酯键及/或脲基甲酸酯键的化合物,更优选为含有异氰脲酸酯键的化合物。

[0088] 作为成分(b)的衍生物,也可以具有脲键及/或脲二酮键。

[0089] 另外,在本公开的粘合剂组合物中,优选将成分(B)溶解于有机溶剂。

[0090] 作为成分(B)可使用市售品。

[0091] 作为具有脂环结构的异氰酸酯化合物(成分(b)),可列举HMDI(日本万华化学(株)制造)、Death Module W(住化Cobestro Urethane(株)制造)、Fortimo(三井化学(株)制造)、Takenate 600(三井化学(株)制造)、Cosmonate NBDI(三井化学(株)制造)及IPDI(Beyond Industries Limited制造)。

[0092] 作为成分(b)的衍生物,作为具有异氰脲酸酯键的化合物的市售品,可列举Death Module Z4470BA(住化Cobestro Urethane(株)制造)及Duranate T4900-70B(旭化成(株)制造)等。

[0093] 作为具有脲基甲酸酯键的化合物的市售品,可列举Death Module XP2565(住化Cobestro Urethane(株)制造)等。

[0094] 作为具有氨基甲酸酯键的化合物的市售品,可列举异佛尔酮二异氰酸酯的三羟甲基丙烷的加成物即Takenate D-140N(三井化学(株)制造)及异佛尔酮二异氰酸酯与丙烯酸



羟乙酯的单加成物即VESTANAT EP-DC1241 (赢创日本(株)制造)等。

[0095] 2-2.成分(C)

[0096] 成分(C)是不具有脂环结构的脂肪族异氰酸酯化合物(以下称为“成分(c)”)及其衍生物。

[0097] 作为成分(c),从提高粘合剂组合物的常温剥离强度的效果高方面出发,优选为具有碳数4~18的直链状烷基的成分。

[0098] 作为成分(c)的具体示例,可列举六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯及四亚甲基二异氰酸酯等,作为成分(c),从提高与被粘合物的密接性的效果高方面出发,优选为六亚甲基二异氰酸酯。

[0099] 作为成分(c)的衍生物,优选为含有异氰脲酸酯键、缩二脲键、氨基甲酸酯键及/或脲基甲酸酯键的化合物,从提高与被粘合物的密接性的效果高并且可以提高常温剥离强度及耐电解液性的方面出发,更优选为含有异氰脲酸酯键的化合物。

[0100] 成分(c)的衍生物也可以具有脲键及/或脲二酮键。

[0101] 作为成分(c)的衍生物可以使用市售品。

[0102] 作为具有异氰脲酸酯键的化合物的市售品,Duranate TPA-100(旭化成(株)制造)、DuranateMFA-75B(旭化成(株)制造)、Duranate TUL-100(旭化成(株)制造)、Duranate TSA-100(旭化成(株)制造)、coronateHX(日本东曹(株)制造)及TakenateD-170N(三井化学(株)制造)等。

[0103] 作为具有缩二脲键的化合物的市售品,可列举Duranate 24A-100(旭化成(株)制造)、Duranate 21S-75E(旭化成(株)制造)及Takenate D-165NN(三井化学(株)制造)及Death Module N3200(住化Cobestro Urethane(株)制造)等。

[0104] 作为具有氨基甲酸酯键的化合物的市售品,可列举六亚甲基二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的加成物即DuranateP301-75E(旭化成(株)制造)及Sumi juruHT(住化Cobestro Urethane(株)制造)等。

[0105] 作为具有脲基甲酸酯键的化合物的市售品,可列举Death Module XP2580(住化Cobestro Urethane(株)制造)等。

[0106] 本公开的粘合剂组合物中的成分(A)与异氰酸酯化合物的质量比率并无特别限定,但是异氰酸酯化合物的异氰酸酯基与成分(A)的羧酸基的当量比(NCO/COOH)优选为0.01~12.0。从初始粘合性优异方面出发,优选为0.01以上,更优选为0.04以上,进一步优选为0.1以上,特别优选为1.0以上。此外,从与金属的粘合性优异方面出发,优选为12.0以下,更优选为9.0以下,进一步优选为6.0以下。

[0107] 当成分(B)与成分(C)的合计量为100%时,本公开的粘合剂组合物中的成分(B)与成分(C)的NCO含量的比率优选为成分(B)10~100%、成分(C)0~90%。从提高固化物的交联密度的作用高且可提高高温剥离强度方面出发,成分(B)优选为20~90%,更优选为30~90%,进一步优选为50~90%。此外,从可以提高与被粘合物的密接性方面出发,成分(C)优选为10~80%,更优选为10~70%,进一步优选为10~50%。

[0108] 3.有机溶剂

[0109] 本公开的粘合剂组合物中,含有有机溶剂的目的是溶解成分(A)。

[0110] 作为有机溶剂的具体示例,可列举甲苯及二甲苯等芳族类有机溶剂、正己烷等脂

肪族类有机溶剂、环己烷、甲基环己烷及乙基环己烷等脂环族类有机溶剂、丙酮及甲基乙基酮等酮类有机溶剂、甲醇及乙醇等醇类有机溶剂、乙酸乙酯及乙酸丁酯等酯类有机溶剂、以及丙二醇甲醚、丙二醇乙醚及丙二醇叔丁醚等丙二醇醚类有机溶剂等。

[0111] 作为本公开的粘合剂组合物,有机溶剂可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0112] 作为有机溶剂,优选为可通过粘合剂组合物的加热等方式容易地挥发及除去的有机溶剂,更优选为使用脂环族类有机溶剂、酯类或酮类有机溶剂的混合溶剂。

[0113] 在本公开的粘合剂组合物中,有机溶剂与成分(A)的质量比率并无特别限定,可根据有机溶剂及改性聚烯烃类树脂的种类等来设置该质量比率。

[0114] 当有机溶剂及成分(A)合计为100质量%时,成分(A)的含量优选为5~25质量%,更优选为10~20质量%。通过这样的含量,容易将粘合剂组合物涂布于被粘合物,并且作业性优异。

[0115] 4. 其它成分

[0116] 本公开的粘合剂组合物含有有机溶剂、及成分(A)~(C),但也可以根据目的而含有各种成分。

[0117] 作为其它成分,具体来说,可列举固化催化剂、苯乙烯类热塑性弹性体、增粘剂、抗氧化剂、受阻胺类光稳定剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、阻燃剂、着色剂、分散剂、附着力增强剂、消泡剂、流平剂、增塑剂、润滑剂及填充剂等。

[0118] 以下,对所述各成分进行说明。

[0119] 另外,后述的其它成分可以仅使用一种例示化合物,也可以组合使用两种以上。

[0120] 4-1. 固化催化剂

[0121] 为了促进成分(A)与异氰酸酯化合物的交联反应,获得优异的粘合性能,可以在本公开的粘合剂组合物中含有固化催化剂。

[0122] 从易于固化及粘合性能方面出发,本公开的粘合剂组合物优选进一步含有固化催化剂,作为固化催化剂,优选为有机锡化合物及叔胺等。

[0123] 作为有机锡化合物的具体示例,可列举二丁基锡二月桂酸酯、二丁基锡马来酸酯、二辛基锡二月桂酸酯及二辛基锡马来酸酯等烷基的碳原子数为3~10的二辛基锡脂肪酸等。

[0124] 作为叔胺的具体示例,可列举四甲基乙二胺等四烷基乙二胺;二甲基苄胺等N,N'-二烷基苄胺;三乙二胺、五甲基二乙三胺、N-乙基吗啉、N-甲基吗啉、1-甲基-4-二甲胺乙基哌嗪及1,8-二氮杂双环【5.4.0】十一碳烯-7等。

[0125] 作为固化催化剂,可以组合使用有机锡化合物与叔胺。

[0126] 相对于成分(A)~(C)的合计量100质量份,固化催化剂的含有比率优选为0.001~5质量份。通过将固化催化剂的比率设为0.001质量份以上,容易获得充分的催化效果,通过将固化催化剂的比率设为5质量份以下,可以确保粘合剂组合物的保存稳定性及固化剂添加后的可使用时间。

[0127] 4-2. 苯乙烯类热塑性弹性体

[0128] 为了提高粘合力,可以在本公开的粘合剂组合物中含有苯乙烯类热塑性弹性体。

[0129] 作为苯乙烯类热塑性弹性体的具体示例,苯乙烯-丁二烯共聚物、环氧改性苯乙

烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下称为“SEPS”)、苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(以下称为“SEBS”)、苯乙烯-异戊二烯/丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、及苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物等苯乙烯类树脂等,可不具有酸性基及酸酐基,也可以具有酸性基及/或酸酐基,还可以具有氨基。

[0130] 作为用于导入酸性基及/或酸酐基的改性方法,可采用已知的方法。例如,可列举在有机过氧化物及脂肪族偶氮化合物等自由基聚合起始剂的存在下,将所述酸性基及/或含有酸酐基的单体与所述苯乙烯类树脂熔融捏合等的接枝改性等。

[0131] 作为用于导入氨基的改性方法,可采用已知的方法。例如,可列举在通过活性阴离子聚合获得的所述苯乙烯类树脂的活性末端加成含氨基的化合物等的末端改性、以及在有机过氧化物及脂肪族偶氮化合物等自由基聚合起始剂的存在下,将2-(1-环己烯基)乙胺等具有不饱和键的胺化合物与所述苯乙烯类树脂熔融捏合等的接枝改性等。

[0132] 在苯乙烯类热塑性弹性体中,从可以提高粘合力方面出发,优选为SEPS及SEBS。

#### [0133] 4-3. 增粘剂

[0134] 为了提高粘合力,可以在本公开的粘合剂组合物中含有增粘剂。

[0135] 作为增粘剂,可使用已知的增粘剂,可列举聚萘烯类树脂、松香类树脂、脂肪族类石油树脂、脂环族类石油树脂、共聚类石油树脂及氢化石油树脂等。

[0136] 作为聚萘烯类树脂的具体示例,可列举 $\alpha$ -萘烯聚合物、 $\beta$ -萘烯聚合物、及这些聚合物与苯酚或双酚A等的共聚物等。

[0137] 作为松香类树脂的具体示例,可列举天然松香、聚合松香及它们的酯衍生物等。

[0138] 作为脂肪族类石油树脂的具体示例,可列举也被称为C5类树脂的通常由石油的C5馏出物合成的树脂。作为脂环族类石油树脂的具体示例,可列举也被称为C9类树脂的通常由石油的C9馏出物合成的树脂。

[0139] 作为共聚石油树脂的具体示例,可列举C5/C9共聚树脂等。

[0140] 氢化石油树脂一般是通过所述各种石油树脂的氢化来制造的。

[0141] 从耐热水性优异方面出发,相对于粘合剂组合物的100质量%,增粘剂的含量优选为1~20质量%,更优选为1~10质量%。

#### [0142] 5. 粘合剂组合物

[0143] 本公开的粘合剂组合物优选在有机溶剂及所述成分(A)~(C)中进一步含有固化催化剂。

[0144] 本公开的粘合剂组合物在25℃下的粘度优选为10~5,000mPa·s。从涂布性优异方面出发,优选为10mPa·s以上。此外,从流平性优异方面出发,优选为5,000mPa·s以下,更优选为1,000mPa·s以下。

[0145] 本公开的粘合剂组合物适合将聚烯烃树脂成型体与其它构件(金属制构件及树脂制构件等)粘合,不仅可用于聚烯烃树脂膜等聚烯烃树脂成型体彼此的粘合,还能用于聚烯烃树脂膜与铝等形成的金属箔的粘合、聚烯烃树脂膜与具备树脂层及金属层的复合膜中的金属层的粘合等。粘合剂层具有高的常温剥离强度及高温剥离强度且粘合性优异,并且具有高的耐电解液性,因此可以优选用作锂离子电池用包装材料。

#### [0146] 6. 粘合剂组合物的制造方法

[0147] 本发明的第二形态(本公开的粘合剂组合物的制造方法)可通过已知的方法制造。

[0148] 具体来说,可列举如下方法:将成分(A)溶解于有机溶剂而获得的溶液、与异氰酸酯化合物以外的其它成分混合后,再将获得的混合物与异氰酸酯化合物混合。混合时的温度优选为40℃以下,更优选为10℃~30℃。

#### [0149] 7. 热熔性构件

[0150] 本发明的第三形态(本公开的热熔性构件)是一种热熔性构件,其具备由本发明的第一形态涉及的粘合剂组合物固化而成的粘合剂层、接合在粘合剂层的一面侧的金属层、及接合在粘合剂层的另一面侧的热熔性树脂层。

[0151] 本公开的热熔性构件的概略图示于图1及图2中。即,图1的热熔性构件1依次具备热熔性树脂层11、粘合剂层12及金属层13。此外,图2的热熔性构件1依次具备热熔性树脂层11、粘合剂层12、金属层13及其它层14。

[0152] 本公开的热熔性构件的形状并无特别限定,根据用途等适当地设置即可,可列举膜状、片状、板状、角状及棒状等。

[0153] 所述热熔性树脂层是包含通过加热而熔融的树脂的层,该树脂可将构成一面侧的层的材料、及构成另一面侧的层的材料熔融。并且,该热熔性树脂层优选为包含在50℃~200℃的温度下熔融的树脂的层。作为具有这种性质的树脂,可列举聚烯烃树脂、聚酰胺树脂及聚酯树脂等。这些树脂之中,优选为聚烯烃树脂,其能够以足够强度热熔融,作为聚烯烃树脂,更优选为聚丙烯。特别是,更优选为未拉伸的聚丙烯,当使用热熔性构件与其它构件一体化时尺寸变化(收缩)少。

[0154] 所述热熔性树脂层根据需要可以是包含润滑剂、填充剂、热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、阻燃剂、着色剂、分散剂及附着力增强剂等添加剂的层。

[0155] 所述热熔性树脂层的厚度根据树脂材质等不同,并无特别限定,例如在包含未拉伸的聚丙烯的层的情况下,优选为10~200μm,更优选为20~100μm。包含未拉伸的聚丙烯的层的厚度若为10~200μm,可以得到不容易破损且耐久性高的密封容器等热熔融复合产品。

[0156] 所述粘合剂层是由本公开的粘合剂组合物固化而形成的层。粘合剂层的厚度并无特别限定,但优选为1~20μm,更优选为2~10μm。若粘合剂层的厚度为1~20μm,当热熔性构件例如为片状时容易进行弯折等加工。

[0157] 所述金属层是包含金属或合金的层。金属或合金可列举铝、铁、钛、镁、铜、镍、铬及其它金属等、以及其合金等。这些之中,优选为加工性优异的铝。金属层的厚度根据其材质等不同,并无特别限定。金属层例如由铝形成时,优选为20~100μm,更优选为20~80μm,进一步优选为30~60μm。

[0158] 当本公开的热熔性构件具备金属层时,如图2所示,可以在金属层13的表面上设置其它层14。从保护金属层的观点出发,构成其它层的材料优选包含树脂。即,其它层优选为树脂层。该树脂并无特别限定,可以使用聚酰胺树脂及聚酯树脂等。树脂层的透明性并无特别限定,在该树脂层为透明或半透明的情况下,当热熔融复合产品为密封容器等时,可以获得优异的外观。其它层的厚度并无特别限定,优选为30~60μm,更优选为30~50μm。

[0159] 使用本公开的粘合剂组合物的热熔性构件不仅具有高的常温剥离强度及高温剥离强度且粘合性优异,而且对电解液等溶剂的耐性也优异,从而可以在维持其结构的同时防止内容物变质。

[0160] 当用作锂离子电池用包装材料时,可以在电池保管或使用环境发生温度变化、特别是电池构成材料因充电或放电引起的化学温度上升、夏季、或汽车内等高于常温的温度范围内保持粘合性等。

#### [0161] 8. 热熔性构件的制造方法

[0162] 本发明的第四形态(本公开的热熔性构件的制造方法)是本发明的第三形态涉及的热熔性构件的制造方法。

[0163] 例如,图1所示的热熔性构件的制造方法可列举以下(1)及(2)。

[0164] (1)将粘合剂组合物涂布在用于形成金属层13的金属箔、金属制膜等的表面上,然后除去组合物中的有机溶剂以形成粘合剂层12,接着使用用于形成热熔性树脂层11的树脂膜(以下称为“热熔性树脂膜”)接触形成有粘合剂层12的面,并一边加热一边压接的方法。

[0165] (2)将粘合剂组合物涂布在热熔性树脂膜的表面上,然后除去组合物中的有机溶剂以形成粘合剂层12,接着使用用于形成金属层13的金属箔等接触形成有粘合剂层12的面,并一边加热一边压接的方法。

[0166] 此外,例如,图2所示的热熔性构件的制造方法可列举以下(3)~(5)。

[0167] (3)将粘合剂组合物涂布在具有构成其它层14的树脂层、及通过蒸镀等形成在所述树脂层的一面侧的金属层13的复合膜中的金属层13的表面上,然后除去组合物中的有机溶剂以形成粘合剂层12,接着使热熔性树脂膜接触形成有粘合剂层12的面,并一边加热一边压接的方法。

[0168] (4)将粘合剂组合物涂布在热熔性树脂膜的表面上,然后除去组合物中的有机溶剂以形成粘合剂层12,接着使具有构成其它层14的树脂层、及通过蒸镀等形成在所述树脂层的一面侧的金属层13的复合膜中形成有金属层13的面接触形成有粘合剂层12的面,并一边加热一边压接的方法。

[0169] (5)在通过所述(1)或(2)的方法获得的层叠体中的金属层13的表面上,挤压成型用于形成其它层14的膜的方法。

[0170] 粘合剂组合物大多被涂布在具备金属箔等用于形成金属层的材料、或金属层及其它层(树脂层)的复合膜中的金属层的表面上,但并无特别限定。当使用金属箔时,优选使用厚度为20~100 $\mu\text{m}$ 的铝箔。由此,可以容易地形成抑制破损的热熔性构件。此外,当使用复合膜时,优选为金属层包含铝,其它层(树脂层)包含聚酰胺树脂及聚酯树脂等。此外,当在不使用复合膜的情况下制造图2所示的热熔性构件时,即采用所述(5)的方法时,作为用于形成其它层14的膜,优选使用包含聚酰胺树脂及聚酯树脂等的膜。

[0171] 作为热熔性树脂膜,可以使用聚烯烃树脂膜、聚酰胺树脂膜及聚酯树脂膜等。这些树脂膜可以是通过挤出法、流延成型法、T模法及吹胀法等成膜法获得的膜。热熔性树脂膜的厚度优选为10~200 $\mu\text{m}$ 。本公开中,从容易进行完成热熔性构件的热熔融、及制造热熔融复合产品时的热熔融方面出发,优选为聚烯烃树脂膜,从可以获得不易破损且耐久性优异的密封用容器等热熔融复合产品方面出发,更优选为未拉伸的聚丙烯膜。使用该未拉伸的聚丙烯膜时,厚度优选为10~200 $\mu\text{m}$ ,更优选为20~100 $\mu\text{m}$ 。

[0172] 粘合剂组合物可通过常规已知的方法来涂布,例如可使用棒涂机及凹版涂布机等进行涂布。涂膜的厚度及其干燥温度并无特别限定。涂膜的干燥温度并无特别限定,但从作业性的观点出发,优选为30 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0173] 如上所述,干燥后的涂膜通常具有粘着性及粘合性,不用加热即可将两个构件粘合,在制造本公开的热熔性构件时,可以应用一边加热到考虑基于改性聚烯烃类树脂的树脂成分的熔点及熔融粘度等的温度一边压接等的方法等。作为加热条件及压接条件,例如温度180℃、压力0.3MPa、压接时间2秒。

[0174] 此外,用于促进成分(A)与异氰酸酯化合物的交联反应以完成热熔性构件的条件(以下称为“老化条件”)并无特别限定,但优选根据金属箔的材质及热熔性树脂膜的材质、熔融温度等、以及粘合剂层的组成等来设置。老化条件可以是,以40℃、加热约3~7天,也可以使用具有酸性基及/或酸酐基、以及乙烯性不饱和基的聚烯烃作为成分(A),同时使用紫外线及电子束等活性能量射线进行固化及加热,以缩短老化时间。

#### [0175] 9. 用途

[0176] 本公开的热熔性构件可用于电气领域、汽车领域、工业领域及其它领域等各种工业用产品领域。

[0177] 作为电气领域的用途示例,有锂离子电池及锂离子聚合物电池等二次电池用包装材料、移动设备、电视机外壳及白色家电外壳等的装饰片贴附装饰、金属构件与树脂的粘合及电子零件的密封等。

[0178] 作为汽车领域的用途示例,有柱、装饰条、门饰板、扰流板及车顶等内饰外饰构件等的、由金属构件/树脂形成的外饰材料的粘合、真皮、织物、仪表盘(instrument panel)发泡片及装饰片与基材的粘合等。

[0179] 作为工业领域的用途示例,有工业用包装材料及屏蔽膜等多层膜的膜之间的粘合等。

[0180] 作为其它领域的用途示例,可列举物流材料、房屋材料、日用杂货及体育用品的粘合等。

[0181] 这些之中,本公开的热熔性构件的用途优选为锂离子电池用包装材料,其常温剥离强度及高温剥离强度高且粘合性优异,而且还具有高的耐电解液性。

#### [0182] 实施例

[0183] 以下,示出实施例及比较例,更具体地说明本发明,但本发明并不限定于以下所示的实施例。

#### [0184] 1. 制造例

##### [0185] 1) 制造例1(成分(A)的制造)

[0186] 向双螺杆挤出机(L/D=42、 $\phi=58\text{mm}$ )中投入丙烯-1-丁烯共聚物(丙烯成分79摩尔%、1-丁烯成分21摩尔%、重量平均分子量180,000、 $T_m=85^\circ\text{C}$ )100质量份、顺丁烯二酸酐2.8质量份、甲基丙烯酸月桂酯2质量份及2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷0.8质量份。停留时间为10分钟,机筒温度为180℃(第一机筒~第七机筒)进行反应,在第七机筒中进行脱气,并除去残留的未反应的顺丁烯二酸酐、及甲基丙烯酸月桂酯,获得反应物(以下称为“成分A1”)。

##### [0187] 2) 制造例2(成分(A)的制造)

[0188] 在配备了搅拌器、冷却管、及滴液漏斗的四颈烧瓶中,将100质量份的丙烯-乙烯共聚物(丙烯成分97摩尔%、乙烯成分3摩尔%、重量平均分子量250,000、 $T_m=125^\circ\text{C}$ )在400质量份的甲苯中加热溶解后,将体系内的温度保持为110℃边搅拌边滴下1质量份的过氧化二

异丙苯,然后进行一小时的降解处理。接着,在3小时内分别滴下1.5质量份的乌头酸酐、3质量份的丙烯酸辛酯及0.5质量份的过氧化苯甲酰,进一步反应1小时。反应之后冷却至室温,然后将粗反应物投入到过量的丙酮中以除去未反应的乌头酸酐及丙烯酸辛酯,获得反应物(以下称为“成分A2”)。

[0189] 3) 制造例3(成分(A)的制造)

[0190] 向与制造例1相同的双螺杆挤出机中,投入100质量份的丙烯-乙烯-1-丁烯共聚物(丙烯成分68摩尔%、乙烯成分8摩尔%、1-丁烯成分24摩尔%、重量平均分子量50,000、 $T_m=70^\circ\text{C}$ )、8质量份的衣康酸酐、5质量份的丙烯酸十三烷基酯及2质量份的过氧化月桂酰。停留时间为10分钟,机筒温度为 $170^\circ\text{C}$ (第一机筒~第七机筒)进行反应,在第七机筒中进行脱气,除去残留的未反应的衣康酸酐及丙烯酸十三烷基酯,获得反应物(以下称为“成分A3”)。

[0191] 4) 制造例4(成分(B)的制造)

[0192] 在氮气气氛下,向配备了搅拌器、温度计、氮气导入管及戴氏冷却管的500mL容量的四颈烧瓶中,放入570g的氢化二苯甲烷二异氰酸酯(以下简称为氢化MDI)及17g的异丁醇,在 $85^\circ\text{C}$ 下加热,并保持3小时后,添加0.12g的2-乙基己酸三甲基-N-2-羟丙基铵2-乙基己酸酯。将反应温度调节至 $85\pm 5^\circ\text{C}$ 并继续反应3小时,添加0.1g的苯甲酰氯使催化剂失活而停止反应。将得到的反应液在薄膜蒸馏装置(真空度0.5mmHg、温度 $180^\circ\text{C}$ )中处理,以除去未反应的氢化MDI,获得在室温下不流动的浅黄色透明的多异氰酸酯150g(转化率25%)。将该多异氰酸酯利用乙酸乙酯稀释至固体成分75%的溶液(以下称为“成分B1”)中,异氰酸酯基的含量为10%。

[0193] 2. 反应物的评估方法

[0194] 对与制造例1~3中获得的反应物A1~A3,按照后述方法,测量重量平均分子量、熔点、含酸性基的单体及/或含有酸酐基的单体的接枝量、以及(甲基)丙烯酸长链烷基酯的接枝量。

[0195] 将测量结果示于表1。

[0196] (1) 重量平均分子量

[0197] 装置:HLC-8220GPC(日本东曹(株)制造)

[0198] 管柱:TSKgel GMHXL 2个(日本东曹(株)制造)

[0199] 管柱温度: $40^\circ\text{C}$

[0200] 洗脱液:四氢呋喃1.00mL/min

[0201] 检测器:RI(示差折光仪)

[0202] 以聚苯乙烯的分子量为基准对通过GPC测量的分子量进行换算。

[0203] (2) 熔点

[0204] 根据JIS K 7121(1987年制定)的规定,使用差示扫描量热计以升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 进行测量,将结晶化时的温度设为熔点。

[0205] (3) 含有酸酐基的单体的接枝量

[0206] 含有酸酐基的单体的接枝量可根据通过后述测量得到的酸值由下式定义。

[0207] 接枝量(质量%) = 酸值  $\times (M+1.008) \times 100 / (1000 \times 56.1 \times V)$

[0208]  $M$  = 含有酸酐基的单体的分子量

[0209]  $V$  = 含有酸酐基的单体水解时的酸性基的价数

[0210] 所述反应物A1~A3的含有酸酐基的单体的接枝量按照下式计算。

[0211] A1的接枝量(质量%) = 酸值  $\times 99.1 \times 100 / (1000 \times 56.1 \times 2)$

[0212] A2的接枝量(质量%) = 酸值  $\times 157.1 \times 100 / (1000 \times 56.1 \times 3)$

[0213] A3的接枝量(质量%) = 酸值  $\times 113.1 \times 100 / (1000 \times 56.1 \times 2)$

[0214] ◆酸值的测量方法

[0215] 酸值表示将1g样品中所含的酸中和需要的氢氧化钾的毫克数,根据JIS K0070:1992进行测量。

[0216] 具体来说,在带有塞子的三角烧瓶中精确称量0.2g的待测样品,加入20mL四氢呋喃,边加热边溶解而获得样品溶液。接下来,向该样品溶液中加入几滴1w/v%的酚酞乙醇溶液作为指示剂,使用0.1mol/L的氢氧化钾的乙醇溶液作为滴定溶液,一直滴定到持续显示10秒钟的粉红色,根据下式计算酸值。

[0217] 酸值(mgKOH/g) =  $(T \times F \times 56.11 \times 0.1) / W$

[0218] 这里,所述计算式中,分别用T表示滴定量(mL)、F表示滴定液的因子、W表示采样量(g)。

[0219] (4) (甲基)丙烯酸长链烷基酯的接枝量

[0220] 首先,使用与制造例1相同的双螺杆挤出机,向作为所述反应物A1~A3的原料的聚烯烃中混合作为所述反应物A1~A3的原料的(甲基)丙烯酸长链烷基酯(浓度(质量%):C1、C2及C3),然后使用热压而获得(甲基)丙烯酸长链烷基酯浓度不同的三种膜(厚度:100 $\mu$ m)。

[0221] 通过傅里叶转换红外光谱法测量所述三种膜的红外吸收光谱,并根据下式求出吸光度比 $Y_1$ 、 $Y_2$ 及 $Y_3$ ,创建相对于浓度 $C_1$ 、 $C_2$ 及 $C_3$ 的检测线。

[0222] 吸光度比 $Y = (\text{来自酯羰基的伸缩振动}(1730 \pm 10\text{cm}^{-1}) \text{的吸光度}) / \text{来自酯羰基的伸缩振动}(1730 \pm 10\text{cm}^{-1}) \text{的吸光度}$

[0223]  $Y_1$ :浓度 $C_1$ 时的Y

[0224]  $Y_2$ :浓度 $C_2$ 时的Y

[0225]  $Y_3$ :浓度 $C_3$ 时的Y

[0226] 然后,测量所述反应物A1~A3的红外光谱,求出吸光度比 $Y_{A1}$ (反应物A1的Y)、 $Y_{A2}$ (反应物A2的Y)及 $Y_{A3}$ (反应物A3的Y),基于所述检测线并根据下式计算出(甲基)丙烯酸长链烷基酯的接枝量。

[0227] A1的接枝量(质量%) =  $(Y_{A1} - b) / a$

[0228] A2的接枝量(质量%) =  $(Y_{A2} - b) / a$

[0229] A3的接枝量(质量%) =  $(Y_{A3} - b) / a$

[0230]  $a = (3f - d \times e) / (3c - d^2)$

[0231]  $b = (c \times e - f \times d) / (3c - d^2)$

[0232]  $c = C_1^2 + C_2^2 + C_3^2$

[0233]  $d = C_1 + C_2 + C_3$

[0234]  $e = Y_1 + Y_2 + Y_3$

[0235]  $f = C_1 Y_1 + C_2 Y_2 + C_3 Y_3$

[0236] 表1



|        |       | 重量平均<br>分子量 | 熔点 (°C) | 含有酸酐基的单<br>体的接枝量 (重<br>量%) | (甲基)丙烯酸长<br>链烷基酯的接<br>枝量 (重量%) |     |
|--------|-------|-------------|---------|----------------------------|--------------------------------|-----|
| [0237] | 制造例 1 | A1          | 150,000 | 85                         | 2.4                            | 1.6 |
|        | 制造例 2 | A2          | 82,000  | 80                         | 1.2                            | 2.8 |
|        | 制造例 3 | A3          | 36,000  | 60                         | 7.5                            | 4.6 |

[0238] 3. 实施例1~21、比较例1~3

[0239] 1) 粘合剂组合物的制备

[0240] 向配备了冷凝器及搅拌器的内部容积300mL的烧瓶中,放入下述表2所示的成分(A)及有机溶剂,并在60°C下搅拌30分钟,获得溶液。冷却至室温后,向该溶液中添加固化催化剂并进一步混合,获得液态树脂组合物。

[0241] 然后,以表2所示的比率向该树脂组合物中添加表2所示的异氰酸酯化合物成分(B)及(C)并混合,获得粘合剂组合物。

[0242] 另外,在制作后述试验片时,添加异氰酸酯化合物后,在1个小时以内使用粘合剂组合物。

[0243] 使用得到的表2的粘合剂组合物,进行后述评估。将评估结果示于表2。

[0244] 另外,表2中的数字表示质量份。

[0245] 此外,表2中的缩写表示以下含义。

[0246] 【固化催化剂】

[0247] • DBU:1,8-二氮杂双环【5.4.0】十一碳烯-7、サンアプロ(株)制

[0248] • DBTL:二丁基锡二月桂酸酯、(株)ADEKA制

[0249] 【成分(B)】

[0250] • TakenateD-127N:1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷的异氰脲酸酯、三井化学(株)制造、商品名

[0251] • Takenate600:1,3-二异氰酸酯甲基环己烷、三井化学(株)制造、商品名

[0252] • Fortimo:1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、三井化学(株)制造、商品名

[0253] • HMDI:4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)及异构体的混合物、日本万华化学(株)制造

[0254] • Cosmonate NBDI:降冰片烷二亚甲基异氰酸酯、三井化学(株)制造、商品名

[0255] • Death Module Z4470:异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯、住化Cobestro Urethane(株)制造、商品名“Death Module Z4470BA”

[0256] • IPDI:异佛尔酮二异氰酸酯(异构体混合物)

[0257] 【成分(C)】

[0258] • TPA100:六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯、旭化成(株)制造、商品名“Duranate TPA-100”

[0259] • N3200:六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲体、住化Cobestro Urethane(株)制造、商品名“Death Module N3200”

[0260] • HT:六亚甲基二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的加成物、住化Cobestro Urethane

(株)制造、商品名“Sumijuru HT”

[0261] • XP2580:六亚甲基二异氰酸酯的铝氟酸酯、住化Cobestro Urethane (株)制造、商品名“Death Module XP2580”

[0262] • HDI:六亚甲基二异氰酸酯

[0263] 【其它】

[0264] • Death Module L75:甲苯二异氰酸酯的加成物、住化Cobestro Urethane (株)制造、商品名“Death Module L75”

[0265] • Sumijuru 44V20:二苯基甲烷二异氰酸酯的异构体混合物、住化Cobestro Urethane (株)制造、商品名“Sumijuru 44V20”

[0266] 2) 试验片制作

[0267] 在铝箔(尺寸:100mm×200mm、厚度:40 $\mu$ m、表面处理:化学处理)上,用棒涂机涂布粘合剂组合物,然后在80 $^{\circ}$ C下干燥60秒,进一步在180 $^{\circ}$ C下干燥20秒,除去粘合剂组合物中含有的有机溶剂,形成膜厚4 $\mu$ m的粘合剂层。

[0268] 接着,在粘合剂层的表面上,贴合未拉伸的聚丙烯膜(厚度80 $\mu$ m,以下称为“CPP”)作为热熔性树脂膜,使用热梯度测试仪从铝箔表面加压使其压接。此时的粘合条件为温度180 $^{\circ}$ C、压力0.3MPa、压接时间2秒。

[0269] 然后,将该一体物收纳在温度调节为40 $^{\circ}$ C的热风循环式烘箱中3天,获得试验片。

[0270] 3) 试验片评估

[0271] 使用在所述2)中获得的试验片,进行后述评估。

[0272] (1) 粘合性

[0273] 【常温剥离强度】

[0274] 将所述试验片切成15mm的宽度,通过T剥离试验(拉伸速度100mm/min)测量铝箔与CPP之间的常温剥离强度(测量温度25 $^{\circ}$ C)。将测量结果示于表2。

[0275] 【高温剥离强度】

[0276] 将所述试验片切成15mm的宽度,通过T剥离试验(拉伸速度100mm/min)测量铝箔与CPP之间的高温剥离强度(测量温度80 $^{\circ}$ C、120 $^{\circ}$ C)。将测量结果示于表2所示的。

[0277] (2) 耐电解液性

[0278] 使用将碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯以1:1:1(质量比)混合,并以1mol/L浓度添加六氟磷酸锂得到的溶液作为电解液。

[0279] 将所述试验片浸渍在80 $^{\circ}$ C的电解液中8天,然后通过T剥离试验(拉伸速度100mm/min)测量铝箔与CPP之间的常温剥离强度(测量温度25 $^{\circ}$ C)。将测量结果示于表2所示的。

[0280] 表2

[0281]

| 成分                 | 实施例  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 比较例  |      |      |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   | 16   | 17   | 18   | 19   | 20   | 21   | 1    | 2    | 3    |
| (A) 成分             | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   |
| A1                 | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| A2                 | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 15   |      |      |      |      |
| A3                 | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 15   |      |      |      |      |
| 合成例 4              | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 合成例 5              | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 合成例 6              | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 有机溶剂               | (g)  | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   | 68   |
| 甲基环己烷              | (g)  | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   | 17   |
| 甲基乙基酮              | (g)  | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| DBU                | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 固化催化<br>剂          | (mg) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| DBTL               | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Takenate D-127N    | (g)  | 3.3  |      |      |      |      |      |      | 1.1  | 15.0 | 2.5  | 30   | 1.0  | 0.4  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 2.5  | 1.6  | 9.0  | 3.3  |      |      |      |
| Takenate600        | (g)  |      | 1.1  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Fortimo            | (g)  |      |      | 1.1  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| B1                 | (g)  |      |      | 4.7  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| HMDI               | (g)  |      |      |      | 1.4  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Cosmonate NBDI     | (g)  |      |      |      |      | 1.1  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Death Module Z4470 | (g)  |      |      |      |      |      | 4.0  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| XP2565             | (g)  |      |      |      |      |      |      | 2.0  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| D-140N             | (g)  |      |      |      |      |      |      |      | 2.0  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| EP-DC1241          | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| IPDI               | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      | 1.2  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| TPA100             | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.5  | 0.2  | 1.4  | 1.8  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| N3200              | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.5  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| HT                 | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 1.0  |      |      |      |      |      |      |      |      |
| XP2580             | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.6  |      |      |      |      |      |      |      |
| HDI                | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.3  |      |      |      |      |      |
| Death Module L75   | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Sumijuru 44V20     | (g)  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| NCO/COOH (当量比)     |      | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |
| NCO% (B)/(B)+(C)   |      | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| 粘性                 |      | 20   | 20   | 21   | 22   | 20   | 20   | 20   | 20   | 21   | 20   | 18   | 24   | 21   | 23   | 24   | 22   | 23   | 21   | 19   | 20   | 22   | 12   | 11   |
| T剥离粘合强度 (N/15mm)   |      | 10   | 11   | 11   | 10   | 10   | 9    | 8    | 9    | 8    | 7    | 12   | 10   | 8    | 7    | 13   | 12   | 11   | 10   | 9    | 10   | 6    | 4    | 5    |
| 耐电解液<br>性          |      | 7    | 7    | 7    | 8    | 7    | 6    | 5    | 5    | 4    | 7    | 7    | 6    | 4    | 6    | 5    | 6    | 6    | 5    | 5    | 7    | 2    | 2    | 2    |
| 8天后<br>剥离后的剥离强度    |      | 11   | 10   | 11   | 10   | 10   | 10   | 11   | 10   | 9    | 14   | 11   | 13   | 8    | 14   | 15   | 14   | 14   | 9    | 8    | 10   | 8    | 3    | 2    |

[0282] 4) 评估结果

[0283] 根据表2可知, 实施例1~21的粘合剂组合物的常温剥离强度高达10N/15mm以上, 80°C的剥离强度高达7N/15mm以上, 120°C的剥离强度高达4N/15mm以上, 粘性优异, 而且耐电解液性也优异。

[0284] 相对于此, 比较例1~3的粘合剂组合物由于不含具有脂环结构的异氰酸酯化合物

及/或其衍生物(B),因此80℃及120℃的剥离强度低,而且耐电解液性也差。

[0285] 工业上的可利用性

[0286] 本发明涉及粘合剂组合物、以及使用该粘合剂组合物的热熔性构件及锂离子电池用包装材料,可用于电气领域、汽车领域及工业领域等各种工业用产品领域,并且属于这些技术领域。

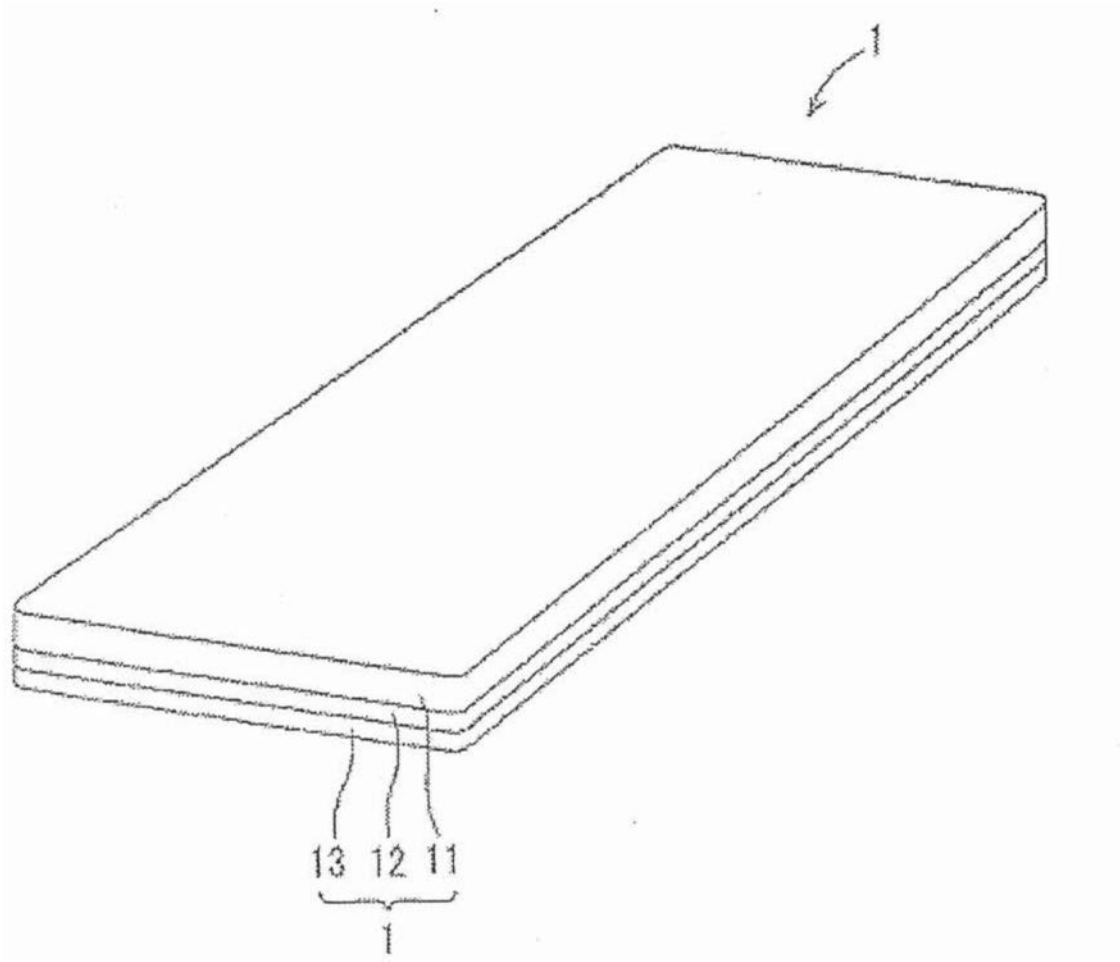


图1

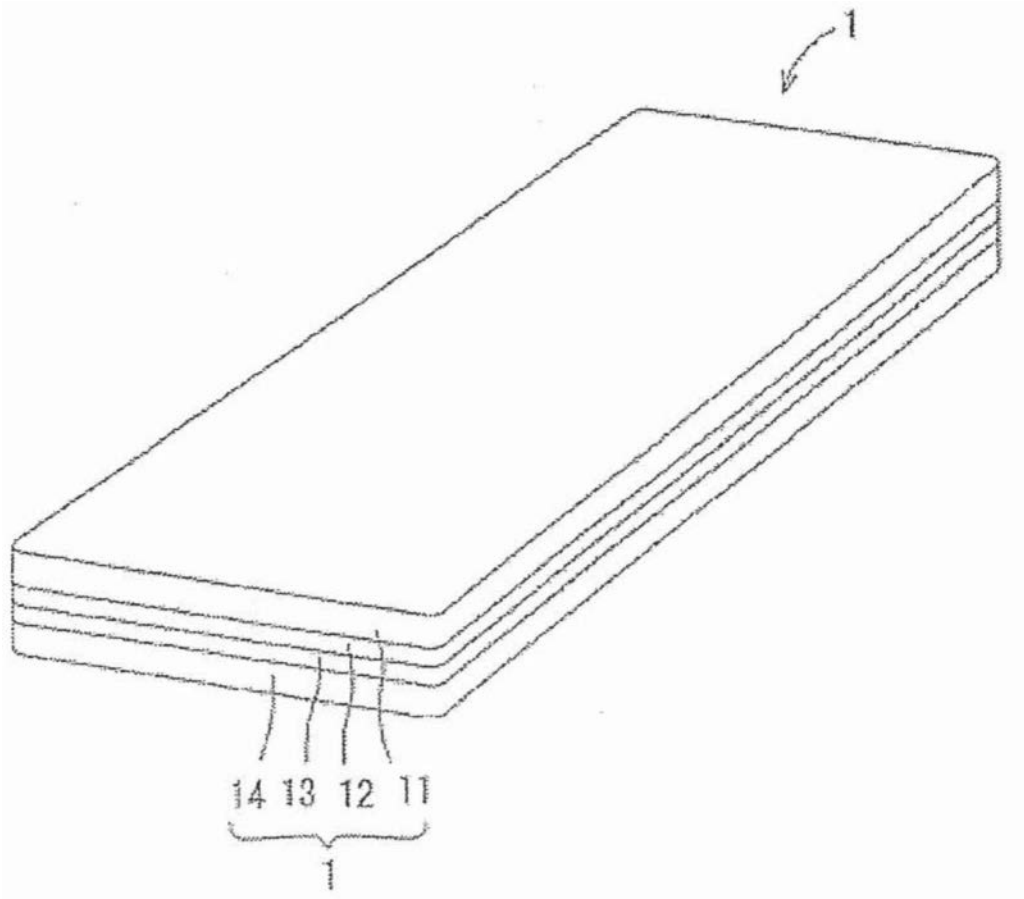


图2