

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6374969号
(P6374969)

(45) 発行日 平成30年8月15日(2018.8.15)

(24) 登録日 平成30年7月27日(2018.7.27)

(51) Int.Cl.		F I	
C08G 18/65	(2006.01)	C08G 18/65	O I I
C09J 175/04	(2006.01)	C09J 175/04	
B32B 15/08	(2006.01)	B32B 15/08	U
B32B 27/40	(2006.01)	B32B 27/40	
B32B 7/12	(2006.01)	B32B 7/12	

請求項の数 15 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-539880 (P2016-539880)	(73) 特許権者	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(86) (22) 出願日	平成27年5月25日(2015.5.25)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/064963	(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
(87) 国際公開番号	W02016/021279	(74) 代理人	100131635 弁理士 有永 俊
(87) 国際公開日	平成28年2月11日(2016.2.11)	(72) 発明者	江夏 寛人 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
審査請求日	平成28年12月8日(2016.12.8)	(72) 発明者	深瀬 一成 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2014-159865 (P2014-159865)		
(32) 優先日	平成26年8月5日(2014.8.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤、該組成物を用いた積層体、電池外装用包装材および電池ケース

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリウレタン系接着剤に用いるポリオールであって、
鎖状ポリオレフィンポリオール(a1)及び/又は水添ダイマー酸由来の構成単位と水添ダイマージオール由来の構成単位とを有するポリエステルポリオール(a2)、飽和又は不飽和の環式炭化水素構造と2つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有炭化水素化合物(b)、及びポリイソシアネート(c)を含有する成分を重付加して得られ、前記水酸基含有炭化水素化合物(b)が架橋構造を有する飽和又は不飽和脂環構造を含むポリオールである、ポリウレタンポリオール。

【請求項2】

鎖状ポリオレフィンポリオール(a1)及び/又は水添ダイマー酸由来の構成単位と水添ダイマージオール由来の構成単位とを有するポリエステルポリオール(a2)、飽和又は不飽和の環式炭化水素構造と2つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有炭化水素化合物(b)、及びポリイソシアネート(c)を含有する成分を重付加して得られるポリウレタンポリオール(A)と、

飽和脂肪族及び/又は飽和脂環式ポリイソシアネート(B)とを有する、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

【請求項3】

前記水酸基含有炭化水素化合物(b)が、架橋構造を有する飽和脂環構造を含むポリオールである、請求項2に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

【請求項 4】

前記水酸基含有炭化水素化合物 (b) が、ビスフェノール化合物である、請求項 2 又は 3 に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

【請求項 5】

前記ポリイソシアネート (c) が、飽和脂環式ジイソシアネートである、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

【請求項 6】

前記鎖状ポリオレフィンポリオール (a 1) が、実質的に不飽和炭化水素構造を含まないポリオレフィンポリオールである、請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

10

【請求項 7】

(b) 成分が、(a 1) 及び (a 2) 成分の総量 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 1 0 0 質量部であり、(c) 成分に含まれるイソシアナト基数の比率が、(a 1)、(a 2) 及び (b) 成分に含まれる水酸基数に対して、0 . 5 ~ 1 . 3 である、請求項 2 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

【請求項 8】

前記ポリウレタンポリオール (A) に含まれる水酸基数に対する、ポリイソシアネート (B) に含まれるイソシアナト基数の比率が、1 ~ 1 5 である、請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

【請求項 9】

溶剤 (C) をさらに含む、請求項 2 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

20

【請求項 1 0】

金属箔と樹脂フィルムが、請求項 2 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層を介して積層された、積層体。

【請求項 1 1】

前記金属箔がアルミニウム箔であり、前記樹脂フィルムが熱融着性樹脂フィルムを含有する、請求項 1 0 に記載の積層体。

【請求項 1 2】

前記金属箔の厚さが 1 0 ~ 1 0 0 μm であり、前記樹脂フィルムの厚さが 9 ~ 1 0 0 μm である、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の積層体。

30

【請求項 1 3】

請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の積層体を用いて得られる、電池外装用包装材。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の電池外装用包装材を用いて得られる、電池ケース。

【請求項 1 5】

請求項 1 3 に記載の電池外装用包装材を深絞り成形又は張り出し成形する、電池ケースの製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、リチウムイオン電池などの二次電池の外装材用の接着剤に好適な金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤、該金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤を用いて製造される積層体、該積層体を用いた電池外装用包装材および該電池外装用包装材を成形して得られる電池ケースに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、ノートパソコン、携帯電話などの電子機器は、小型化、軽量化、薄型化が進行している。従って、電子機器用の二次蓄電池についても、高性能化、軽量化、移動性能の向

50

上が要求されており、従来の鉛蓄電池に代わり高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池の開発が盛んに行われている。更には、電気自動車やハイブリッド車の電源にも使用可能なリチウムイオン電池が実用化されつつある。

【0003】

リチウムイオン電池では、正極材としてリチウムを含む化合物、負極材としてグラファイトやコークスなどの炭素材料が用いられる。更に、正極及び負極の間には、炭酸プロピレン、炭酸エチレンなどの浸透力を有する非プロトン性の溶媒に、電解質としてLiPF₆、LiBF₄等のリチウム塩を溶解した電解液、又はその電解液を含浸させたポリマーゲルからなる電解質層が備えられている。

【0004】

従来から、電池ケース用包装材としては、外側層としての耐熱性樹脂延伸フィルム層と、アルミニウム箔層と、内側層としての熱可塑性樹脂未延伸フィルム層とを順次積層した積層体が知られている。このような構造の電池ケース用包装材を用いて得られる電池ケースの場合、電解液のような浸透力を有する溶媒が電池の外装に用いられている積層体中のシーラントとなるフィルム層を通過すると、アルミニウム箔層と樹脂フィルム層間のラミネート強度が低下し、電解液が漏れ出す原因となりかねない。そのため、アルミニウム箔層と内側層との間に、酸無水物基又はカルボキシル基、水酸基等のイソシアネートと反応性を持つ官能基を含有する樹脂と、多官能イソシアネート化合物とを含有する接着剤層を介して接着する電池ケース用包材が開発されている。

【0005】

例えば、特許文献1には、プロピレンの単重合体又はプロピレンとエチレンとの共重合体に、エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物をグラフト重合させた変性ポリオレフィン樹脂と多官能イソシアネート化合物を有機溶媒に溶解又は分散させた溶剤型接着剤を用いて接着剤層を形成する方法が記載されている。

【0006】

一方、特許文献2には、ポリオレフィンポリオールと多官能イソシアネート硬化剤とを必須成分とし、さらに、熱可塑性エラストマーおよび/又は粘着付与剤が添加されている接着剤組成物が、特許文献3には、ダイマー脂肪酸もしくはその水素添加物に由来する疎水性単位を有するポリエステルポリオール、および該ポリエステルポリオールのイソシアネート伸長物からなる群から選ばれる1種以上の主剤と、クルードトリレンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネートおよびポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートからなる群から選ばれる1種以上のポリイソシアネート化合物からなる硬化剤と、を含む接着剤組成物が、それぞれ記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2010-92703号公報

【特許文献2】特開2005-63685号公報

【特許文献3】特開2011-187385号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1の変性ポリオレフィン樹脂は長期保存中や溶剤溶解後の経時変化があり、しばしば塗布時の操作性が不安定になることがあり、また、形成される接着剤層の接着力にバラツキが生じるというおそれがあった。また、車載用途等を想定した高温での接着力に劣るといっておそれもあった。

【0009】

また、特許文献2および特許文献3の場合は、比較的塗布時の操作性や接着力は安定しているが、積層体中のシーラントとなるフィルム層を通過して来る電解液に接着剤層が接すると接着力が低下し、電池の品質が低下する問題があった。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

本発明は、かかる背景技術の下で完成したものであり、その目的は、優れた接着力を有し、アルミニウム箔と熱融着性樹脂フィルムの接合用として好適なラミネート用金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤を提供することにある。また、本発明の他の目的は、耐熱性、耐電解液性に優れ、電池外装用包装材に好適な金属箔と樹脂フィルムの積層体を提供することにある。さらに、本発明のその他の目的は、該積層体から成る電池外装用包装材を用いて形成される耐熱性、耐電解液性に優れた電池ケースを提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

すなわち本発明は、以下の〔 1 〕～〔 1 5 〕に関する。

〔 1 〕 ポリウレタン系接着剤に用いるポリオールであって、

鎖状ポリオレフィンポリオール (a 1) 及び / 又は水添ダイマー酸由来の構成単位と水添ダイマージオール由来の構成単位とを有するポリエステルポリオール (a 2)、飽和又は不飽和の環式炭化水素構造と 2 つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有炭化水素化合物 (b)、及びポリイソシアネート (c) を含有する成分を重付加して得られ、前記水酸基含有炭化水素化合物 (b) が架橋構造を有する飽和又は不飽和脂環構造を含むポリオールである、ポリウレタンポリオール。

〔 2 〕 鎖状ポリオレフィンポリオール (a 1) 及び / 又は水添ダイマー酸由来の構成単位と水添ダイマージオール由来の構成単位とを有するポリエステルポリオール (a 2)、飽和又は不飽和の環式炭化水素構造と 2 つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有炭化水素化合物 (b)、及びポリイソシアネート (c) を含有する成分を重付加して得られるポリウレタンポリオール (A) と、飽和脂肪族及び / 又は飽和脂環式ポリイソシアネート (B) と、を有する、金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔 3 〕 前記水酸基含有炭化水素化合物 (b) が、架橋構造を有する飽和脂環構造を含むポリオールである、〔 2 〕 に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔 4 〕 前記水酸基含有炭化水素化合物 (b) が、ビスフェノール化合物である、〔 2 〕 又は〔 3 〕 に記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔 5 〕 前記ポリイソシアネート (c) が、飽和脂環式ジイソシアネートである、〔 2 〕 ~〔 4 〕 のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔 6 〕 前記鎖状ポリオレフィンポリオール (a 1) が、実質的に不飽和炭化水素構造を含まないポリオレフィンポリオールである、〔 2 〕 ~〔 5 〕 のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔 7 〕 (b) 成分が、(a 1) 及び (a 2) 成分の総量 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 1 0 0 質量部であり、(c) 成分に含まれるイソシアナト基数の比率が、(a 1)、(a 2) 及び (b) 成分に含まれる水酸基数に対して、0 . 5 ~ 1 . 3 である、〔 2 〕 ~〔 6 〕 のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔 8 〕 前記ポリウレタンポリオール (A) に含まれる水酸基数に対する、ポリイソシアネート (B) に含まれるイソシアナト基数の比率が、1 ~ 1 5 である、〔 2 〕 ~〔 7 〕 のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔 9 〕 溶剤 (C) をさらに含む、〔 2 〕 ~〔 8 〕 のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤。

〔 1 0 〕 金属箔と樹脂フィルムが、〔 2 〕 ~〔 9 〕 のいずれかに記載の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層を介して積層された、積層体。

〔 1 1 〕 前記金属箔がアルミニウム箔であり、前記樹脂フィルムが熱融着性樹脂フィルムを含有する、〔 1 0 〕 に記載の積層体。

〔 1 2 〕 前記金属箔の厚さが 1 0 ~ 1 0 0 μm であり、前記樹脂フィルムの厚さが 9 ~ 1 0 0 μm である、〔 1 0 〕 又は〔 1 1 〕 に記載の積層体。

〔 1 3 〕 〔 1 0 〕 ~〔 1 2 〕 のいずれかに記載の積層体を用いて得られる、電池外装用包装材。

〔 1 4 〕 〔 1 3 〕 に記載の電池外装用包装材を用いて得られる、電池ケース。

10

20

30

40

50

〔 1 5 〕 〔 1 3 〕 に記載の電池外装用包装材を深絞り成形又は張り出し成形する、電池ケースの製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 〕

本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤は、接着力に優れ、該金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤を用いて形成される金属箔と樹脂フィルムとの積層体は、耐熱性、耐電解液性に優れることから、リチウムイオン電池などの二次電池の作製に用いられる電池外装用包装材の素材として好適である。また、本発明の電池外装用包装材を用いて成形される電池ケースは、耐熱性、耐電解液性に優れており、それを用いることによって寿命の長い安全な二次電池を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 〕

本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤は、鎖状ポリオレフィンポリオール (a 1) 及び / 又は水添ダイマー酸由来の構成単位と水添ダイマージオール由来の構成単位とを有するポリエステルポリオール (a 2) 、飽和又は不飽和の環式炭化水素構造と 2 つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有炭化水素化合物 (b) 、及びポリイソシアネート (c) を含有する成分を重付加して得られるポリウレタンポリオール (A) と、飽和脂肪族及び / 又は飽和脂環式ポリイソシアネート (B) と、を含有する。

本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤において、前記ポリウレタンポリオール (A) は主剤に当たり、前記飽和脂肪族及び / 又は飽和脂環式ポリイソシアネート (B) は硬化剤に当たる。

20

【 0 0 1 4 〕

本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤は、金属箔と樹脂フィルムの接着に好適に使用することができ、特に金属箔と樹脂フィルムラミネート用の接着剤として有用であり、その積層体は電池外装用包装材として好適に使用できる。

ここで、本明細書における「 ~ 」は、「 ~ 」という記載の前の値以上、「 ~ 」という記載の後の値以下を意味する。

【 0 0 1 5 〕

< ポリウレタンポリオール (A) >

本発明に用いられるポリウレタンポリオール (A) は、上述したように (a 1) 及び / 又は (a 2) 成分と、 (b) 成分と、 (c) 成分とを含有する成分を重付加して得られる。

30

【 0 0 1 6 〕

〔 鎖状ポリオレフィンポリオール (a 1) 〕

本発明の「鎖状ポリオレフィンポリオール (a 1) 」は、脂環構造を含まないポリオレフィンポリオール (a 1) を意味する。

本発明に用いられる鎖状ポリオレフィンポリオール (a 1) (以下、「ポリオレフィンポリオール (a 1) 」ともいう) は、 1 種又は 2 種以上のオレフィンを重合又は共重合させてなるポリオレフィン骨格と、 2 つ以上の水酸基とを含有し、かつ脂環構造を有さないものであれば特に制限されない。具体例としては、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオールなどのポリジエンポリオール、ポリジエンポリオールとポリオレフィンのグラフト重合物およびこれらのポリジエンポリオールやグラフト重合物の水素添加物等が挙げられる。これらは、単独又は 2 種以上混合して使用することができる。本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の耐電解液性の観点からは、構造中に実質的に不飽和炭化水素構造を含まない、鎖状ポリオレフィンポリオールが好ましく、例えば、上記に挙げた各種ポリジエンポリオールやグラフト重合物の水素添加物が挙げられる。これらの市販品としては、例えば、 G I - 1 0 0 0 、 G I - 2 0 0 0 、 G I - 3 0 0 0 (いずれも日本曹達株式会社製) 、エポール (出光興産株式会社製) 等が挙げられる。

40

【 0 0 1 7 〕

50

ポリオレフィンポリオール(a1)の数平均分子量は、1000~10,000が好ましい。数平均分子量が1000以上であれば、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の接着力が、電解液に接しても低下しにくくなり、数平均分子量が10,000以下であれば、後述するポリウレタンポリオール(G)の溶剤への溶解性及び、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤の塗布時の操作性が良好となる。

【0018】

なお、本発明における数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(昭和電工株式会社製、Shodex GPC System-11、「Shodex」(登録商標))を用いて、下記条件にて常温で測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて求めた値である。

カラム：昭和電工株式会社製、KF-806L

カラム温度：40

試料：試料ポリマーの0.2質量%テトラヒドロフラン溶液

流量：2ml/分

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：示差屈折率計(RI)

【0019】

〔水添ダイマー酸由来の構成単位と、水添ダイマージオール由来の構成単位とを有するポリエステルポリオール(a2)〕

本発明に用いられる、水添ダイマー酸由来の構成単位と、水添ダイマージオール由来の構成単位とを有するポリエステルポリオール(a2)(以下、「ポリエステルポリオール(a2)」ともいう)は、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の耐電解液性の観点から、水添ダイマー酸由来の構成単位と、水添ダイマージオール由来の構成単位とを有する。

【0020】

本明細書における「ダイマー酸」とは、エチレン性二重結合を有する炭素数14~22の脂肪酸(以下、「不飽和脂肪酸A」ともいう)を二重結合部で反応して得られる二量体酸をいう。好ましくはエチレン性二重結合を2~4個有する不飽和脂肪酸Aとエチレン性二重結合を1~4個有する不飽和脂肪酸A、より好ましくはエチレン性二重結合を2個有する不飽和脂肪酸Aとエチレン性二重結合を1又は2個有する不飽和脂肪酸Aとを反応して得られる二量体酸である。上記不飽和脂肪酸Aとしては、テトラデセン酸(ツズ酸、マッコウ酸、ミリストオレイン酸)、ヘキサデセン酸(パルミトレイン酸等)、オクタデセン酸(オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸等)、エイコセン酸(ガドレイン酸等)、ドコセン酸(エルカ酸、セトレイン酸、ブラシジン酸等)、テトラデカジエン酸、ヘキサデカジエン酸、オクタデカジエン酸(リノール酸等)、エイコサジエン酸、ドコサジエン酸、オクタデカトリエン酸(リノレン酸等)、エイコサテトラエン酸(アラキドン酸等)等が挙げられ、オレイン酸もしくはリノール酸がもっとも好ましい。得られるダイマー酸は、通常、二重結合の結合部位や異性化によって、構造が異なるダイマー酸混合物であり、分離して使用しても良いが、そのまま使用できる。さらに、得られるダイマー酸は、少量のモノマー酸(例えば6重量%以下、特に4重量%以下)やトリマー酸以上のポリマー酸等(例えば6重量%以下、特に4重量%以下)を含有していても良い。

【0021】

本明細書における「水添ダイマー酸」とは、上記ダイマー酸の炭素-炭素二重結合を水素化して得られる飽和ジカルボン酸をいう。水添ダイマー酸の市販品としては、例えば、EMPOL1008およびEMPOL1062(いずれもBASF社製)、PRIPOL1009等(クロード社製)などを挙げるができる。

【0022】

本発明における「水添ダイマージオール」とは、上記ダイマー酸、上記水添ダイマー酸およびその低級アルコールエステルの少なくとも1種を触媒存在下で還元して、ダイマー

10

20

30

40

50

酸のカルボン酸或いはカルボキシレート部分をアルコールとし、原料に炭素 - 炭素二重結合を有する場合にはその二重結合を水素化したジオールを主成分としたものである。水添ダイマージオールの市販品としては、例えば、S o v e r m o l 9 0 8 (B A S F 社製) や P R I P O L 2 0 3 3 等 (クロダ社製) を挙げる事ができる。

【 0 0 2 3 】

本発明に用いられるポリエステルポリオール (a 2) は、前記水添ダイマー酸を必須成分とする酸成分と、前記水添ダイマージオールを必須成分とするアルコール成分とを、エステル化触媒の存在下で縮合反応を行うことによって製造することができる。もしくは、前記水添ダイマー酸の低級アルキルエステルを必須成分とするエステル成分と、前記水添ダイマージオールを必須成分とするアルコール成分とを、エステル交換触媒の存在下でエ

10

【 0 0 2 4 】

〔飽和又は不飽和の環式炭化水素構造と2つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有炭化水素化合物 (b) 〕

本発明に用いられる飽和又は不飽和の環式炭化水素構造と2つ以上の水酸基とを併せ持つ水酸基含有炭化水素化合物 (b) (以下、「水酸基含有環式炭化水素 (b) 」ともいう) は、本発明の金属箔と樹脂フィルムとのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の耐電解液性の観点から、不飽和又は飽和脂環式炭化水素構造と2つ以上の水酸基を有し、その他の部分の構造が炭化水素から成る化合物であれば特に制限はない。

飽和環式炭化水素構造としては、シクロペンタン骨格、シクロヘキサン骨格、シクロヘプタン骨格等のシクロアルカン骨格、ノルボルナン骨格、アダマンタン骨格、トリシクロデカン骨格等の架橋構造を有する飽和脂環構造等が挙げられ、そのような構造を持つ水酸基含有環式炭化水素 (b) としては、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサジメタノール、ノルボルナンジオール、アダマンタンジオール、トリシクロデカンジメタノール等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上混合して使用することができる。好ましくは架橋構造を有する飽和脂環構造を含むものであり、ノルボルナンジオール、アダマンタンジオール、トリシクロデカンジメタノール等が好ましい例として挙げられる。それらの市販品としては、アダマンタントリオール (出光興産株式会社製、三菱ガス化学株式会社製)、T C D アルコール D M (オクセア社製) 等が挙げられる。

20

【 0 0 2 5 】

不飽和環式炭化水素構造としては、シクロペンテン骨格、シクロヘキセン骨格、シクロヘプテン骨格、[4 n] アヌレン骨格等のシクロアルケン骨格、ベンゼン骨格、ナフタレン骨格、アントラセン骨格、アズレン骨格、[4 n + 2] アヌレン骨格等の共役環構造、ジシクロペンタジエン骨格等の架橋構造を有する不飽和脂環構造等が挙げられ、そのような構造を持つポリオール (b) としては、シクロヘキサジオール、ビスフェノール、ビスフェノール、ナフタレンジオール、ジシクロペンタジエニルジメタノール等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上混合して使用することができる。好ましくはビスフェノールであり、ビスフェノール A、ビスフェノール B、ビスフェノール C、ビスフェノール E、ビスフェノール F、ビスフェノール G、ビスフェノール Z 等が挙げられ、より好ましくはビスフェノール A である。

30

40

【 0 0 2 6 】

〔ポリイソシアネート (c) 〕

本発明に用いるポリイソシアネート (c) としては、イソシアナト基を2つ以上含有する化合物、もしくはその多量体であれば特に制限は無い。例えば、1, 4 - シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス (4 - シクロヘキシルイソシアネート)、1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート等の飽和脂環式ジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4 - ジイソシアネート、1, 3 - キシリレンジイソシアネート、1, 4 - キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチ

50

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、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、またこれらのアロファネート化多量体、イソシアヌレート化物、ビウレット変性物等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上混合して使用することができる。好ましくは飽和脂環式ジイソシアネートであり、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられ、特に好ましくはイソホロンジイソシアネート(3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート)、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)(別名:ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート)である。これらの市販品としては、デスモジュールI、デスモジュールW(それぞれバイエル社製)、IPDI、H12MDI(それぞれデグッサ社製)等が挙げられる。

【0027】

〔ポリウレタンポリオール(A)の製造方法〕

本発明に用いるポリウレタンポリオール(A)の製造方法としては、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、ビスマストリス2-エチルヘキサノエート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネートのような公知のウレタン化触媒の存在下又は非存在下で、ポリオレフィンポリオール(a1)及び/又はポリエステルポリオール(a2)と、水酸基含有環式炭化水素化合物(b)と、ポリイソシアネート(c)とを重付加反応させることにより行える。触媒の存在下で反応させた方が、反応時間を短縮する意味では好ましい。またこの触媒は、ポリウレタンポリオール(A)と飽和脂肪族及び/又は飽和脂環式ポリイソシアネート(B)が反応して硬化する際の、硬化促進剤としても作用する為、存在することが好ましい。ただし、多く使用しすぎると、最終的に金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤としての物性に悪影響を及ぼす可能性があるため、使用量は、(a1)、(a2)、(b)および(c)成分の総量100質量部に対して0.001~1質量部であることが好ましく、0.005~0.5質量部がより好ましく、0.01~0.3質量部が更に好ましい。また重付加の反応は、ポリオレフィンポリオール(a1)及び/又はポリエステルポリオール(a2)と、水酸基含有環式炭化水素化合物(b)と、ポリイソシアネート(c)とを全て一度に反応させても良いし、ポリオレフィンポリオール(a1)及び/又はポリエステルポリオール(a2)と、水酸基含有環式炭化水素化合物(b)とをそれぞれ別々に、もしくは適当に組み合わせるとポリイソシアネート(c)と反応させた後、全ての成分を混合してさらに反応させても良い。後者の方法は例えば、水酸基含有環式炭化水素化合物(b)とポリイソシアネート(c)を反応させてポリウレタンポリイソシアネートを得た後、ポリオレフィンポリオール(a1)及び/又はポリエステルポリオール(a2)を反応させてポリウレタンポリオール(A)を得る、といった方法が挙げられる。

【0028】

また、この重付加の反応は、溶媒中で行っても良い。用いる溶媒に特に制限は無いが、後述する本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤に含むことができる溶剤(C)と同じ物を使用すれば、溶媒留去等の工程を省くことができ、より低コストかつ環境負荷を抑えて製造することができる。

【0029】

ポリウレタンポリオール(A)を製造する際の、(a1)、(a2)および(b)成分に含まれる水酸基数に対する、ポリイソシアネート(c)に含まれるイソシアナト基数の比率(以下「NCO/OH比」ともいう)は、0.5~1.3であることが好ましく、0.7~1.2であることがより好ましく、0.8~1.1であることが更に好ましい。0.5以上であれば、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の接着力が、電解液に接しても低下しにくくなり、1.3以下であれば、ポリウレタンポリオール(A)製造時のゲル化が起きにくく、また本発明の金属箔と樹脂フィルム

のラミネート用接着剤の塗布時の操作性が良好となる。なお各ポリオール成分に含まれる水酸基数は、JIS K 1557-1のような滴定法や、JIS K 1557-6のような分光法等、公知の方法にて求めることができる。後述する実施例においては、JIS K 1557-1（滴定法）を用いた。各イソシアネート成分に含まれるイソシアナト基数は、JIS K 6806のような滴定法等公知の方法にて求めることができる。

【0030】

ポリウレタンポリオール（A）を製造する際の、（a1）および（a2）成分の総量100質量部に対する、水酸基含有環式炭化水素化合物（b）の比率は、5～100質量部であることが好ましく、10～50質量部であることがより好ましく、10～45質量部であることが更に好ましい。5質量部以上であれば、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の接着力が、電解液に接しても低下しにくくなり、100質量部以下であれば、ポリウレタンポリオール（A）の溶剤への溶解性及び、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤の塗布時の操作性が良好となる。

10

【0031】

<飽和脂肪族及び/又は飽和脂環式ポリイソシアネート（B）>

本発明における飽和脂肪族及び/又は飽和脂環式ポリイソシアネート（B）（以下、「ポリイソシアネート（B）」ともいう）は本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤に硬化剤として配合するものであり、前述のポリウレタンポリオール（A）製造の際の原料として記載したポリイソシアネート（c）とは区別して記載する。

【0032】

本発明に用いる飽和脂肪族及び/又は飽和脂環式ポリイソシアネート（B）は、2つ以上のイソシアナト基から成る化合物もしくは、それらの多量体であれば特に制限されない。例えば、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、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート等の飽和脂環式ジイソシアネート、またこれらのアロファネート化多量体、イソシアヌレート化物、ビウレット変性物等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上混合して使用することができる。本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の耐電解液性の観点から、飽和脂肪族ジイソシアネートと飽和脂環式ジイソシアネートの組み合わせ、及び、飽和脂環式ジイソシアネートのみがより好ましい。

20

30

【0033】

ポリウレタンポリオール（A）に対する、ポリイソシアネート（B）のNCO/OH比は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～13が更に好ましい。NCO/OH比が1以上であれば、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の、特に樹脂フィルムに対する接着力が良好になり、NCO/OH比が20以下であれば、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤から得られる接着剤層の接着力が、電解液に接しても低下しにくくなる。

40

【0034】

<溶剤（C）>

本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤は、溶剤（C）を含んでも良い。溶剤（C）は、ポリウレタンポリオール（A）およびポリイソシアネート（B）を溶解又は分散可能なものであれば特に制限されない。例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤、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式系有機溶剤、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族系有機溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン系有機溶剤などが挙げられる。これらは、単独又は2種以上混合して使用することができる。

50

これらの中では、特にポリウレタンポリオール(A)の溶解性の見地から、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、トルエン、メチルシクロヘキサン、メチルエチルケトンが好ましく、トルエン、メチルエチルケトンがより好ましい。

溶剤(C)の含有量は、(A)、(B)及び(C)成分からなる金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤100質量部に対し、40~95質量部が好ましく、50~95質量部であることがより好ましく、80~90質量部であることが更に好ましい。40質量部以上であれば、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤の塗布時の操作性が良好となり、95質量部以下であれば、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤を塗布・硬化して得られる積層体の厚み制御性が良好となる。

【0035】

<その他成分>

本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤は、必要に応じて、反応促進剤、粘着付与剤、可塑剤等の添加剤を含有していてもよい。反応促進剤は、ポリウレタンポリオール(A)およびポリイソシアネート(B)の反応を促進するためのものであり、たとえば、有機スズ化合物であるジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジアセテートや、第3級アミンである2、4、6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ジメチルアニリン、ジメチルパラトルイジン、N、N-ジ(-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン等が挙げられる。これらの反応促進剤は、単独又は2種以上を併用することができる。

【0036】

前記粘着付与剤としては、特に限定されるものではない。例えば、天然系では、ポリテルペン系樹脂、ロジン系樹脂等が挙げられ、石油系では、ナフサの分解油留分より得られる脂肪族(C5)系樹脂、芳香族(C9)系樹脂、共重合(C5/C9)系樹脂、脂環系樹脂等が挙げられる。また、これら樹脂の二重結合部分を水素化した水添樹脂が挙げられる。この粘着付与剤は、1種のみ用いても良いし、2種以上を併用してもよい。前記可塑剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリイソブレン、ポリブテン等の液状ゴム、プロセスオイル等が挙げられる。

【0037】

また、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、酸変性ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーを含有せしめても良い。配合できる熱可塑性樹脂および熱可塑性エラストマーとしては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合樹脂、SEBS(スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン)、SEPS(スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン)等が挙げられる。

【0038】

(積層体)

本発明の積層体は、金属箔と樹脂フィルムを本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤(以下、単に「本発明のラミネート用接着剤」ということがある。)から得られる接着剤層を介して接合したものである。また本発明の積層体中に、金属箔と樹脂フィルムを本発明のラミネート用接着剤から得られる接着剤層を介して接合した層が含まれば、他に金属箔同士及び/又は樹脂フィルム同士が本発明のラミネート用接着剤から得られる接着剤層を介して接合した層を含んでも良い。この接合方法は、ヒートラミネーション方式やドライラミネーション方式等の公知の方法を用いることができる。ヒートラミネーション方式とは、溶剤(C)を含まない本発明のラミネート用接着剤を、接着剤層に接する層表面にて加熱溶融、又は接着剤層に接する層と共に加熱押し出しすることにより、積層体の層間に介在させ、接着剤層を形成する方式である。また、ドライラミネーション方式とは、溶剤(C)を含む本発明のラミネート用接着剤を接着剤層に接する層表面に塗布、乾燥せしめた後に他方の層と重ね合わせて圧着することにより、積層体の層間に介在させ、接着剤層を形成する方式である。

【0039】

本発明の積層体の用途は特に限定されないが、有用な用途として、包装用途が挙げられ

10

20

30

40

50

る。この積層体に包装される内容物としては、酸、アルカリ、有機溶媒等が含まれている液状物、例えば、パテ（厚づけパテ、薄づけパテ等）、塗料（油性塗料等）、ラッカー（クリヤーラッカー等）、自動車用コンパウンド等の溶剤系のものなどを挙げられる。また、この積層体は、リチウムイオン電池の電解液を包装するのにも好適であることから、電池外装用包装材として用いることができ、かつ好ましい。電池外装用包装材として用いる場合は、金属箔がアルミニウム箔でありかつ、樹脂フィルムが熱融着性樹脂フィルムを含み、またアルミニウム箔の外側に耐熱性樹脂フィルムからなる外層が設けられることが好ましい。

【0040】

（電池外装用包装材）

本発明の電池外装用包装材は、本発明の積層体の、金属箔の外側に耐熱性樹脂フィルムからなる外層を設けたものである。また、必要に応じて、機械的強度や耐電解液性などの特性を高めるために、第1中間樹脂層又は/及び第2中間樹脂層等を付加した構成にすることができる。好ましい形態としては、具体的に次のような構成にすることができる。なお、接着剤層は「本発明のラミネート用接着剤から得られる接着剤層」を意味し、金属箔層をアルミニウム箔層として例示している。

（1）外層/アルミニウム箔層/接着剤層/樹脂フィルム層

（2）外層/第1中間樹脂層/アルミニウム箔層/接着剤層/樹脂フィルム層

（3）外層/アルミニウム箔層/第2中間樹脂層/接着剤層/樹脂フィルム層

（4）外層/第1中間樹脂層/アルミニウム箔層/第2中間樹脂層/接着剤層/樹脂フィルム層

（5）コート層/外層/アルミニウム箔層/接着剤層/樹脂フィルム層

（6）コート層/外層/第1中間樹脂層/アルミニウム箔層/接着剤層/樹脂フィルム層

（7）コート層/外層/アルミニウム箔層/第2中間樹脂層/接着剤層/樹脂フィルム層

（8）コート層/外層/第1中間樹脂層/アルミニウム箔層/第2中間樹脂層/接着剤層/樹脂フィルム層

【0041】

上記において、第1中間樹脂層としては、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂又はポリエチレン樹脂等が電池外装用包装材の機械的強度を向上させる目的で使用される。第2中間樹脂層としては、第1中間樹脂層と同様にポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂又はポリエチレン樹脂やポリプロピレン等の熱接着性押し出し樹脂が、主として耐電解液性を向上させる目的で使用される。樹脂フィルム層は、単層の樹脂フィルム、複層の樹脂フィルム（2層の共押し出し又は3層の共押し出し等により製造する）が使用できる。また、第2中間樹脂層も単層の樹脂フィルムや複層の共押し出し樹脂フィルムが使用できる。第1中間樹脂層及び第2中間樹脂層の厚さは、特に限定されないが、これらを設ける場合は、通常0.1～30μm程度である。

【0042】

（外層の耐熱性樹脂フィルム）

外層に使用する樹脂フィルムは、耐熱性、成形性、絶縁性等に優れたものであり、ポリアミド（ナイロン）樹脂又はポリエステル樹脂の延伸フィルムが一般的に使用される。この外層フィルムの厚さは、9～50μm程度であり、9μm未満では包装材の成形を行うときに延伸フィルムの伸びが不足し、アルミニウム箔にネッキングが生じ、成形不良が起こり易い。一方、50μmを超える厚さの場合は、特段、成形性の効果が向上する訳でもなく、逆に体積エネルギー密度を低下させるとともにコストアップにつながるだけである。外層フィルムの厚さは10～40μm程度であることがより好ましく、20～30μmであることがさらに好ましい。

【0043】

この外層に使用するフィルムとしては、延伸フィルムの延伸方向を0°とした場合における、0°、45°、90°の3方向のそれぞれが引張り方向となるようにフィルムを所定の大きさに切り出し、引張り試験を行った時に、その引張り強さが150N/mm²以

10

20

30

40

50

上、好ましくは 200 N/mm^2 以上、さらに好ましくは 250 N/mm^2 以上であり、かつ3方向の引張りによる伸びが80%以上、好ましくは100%以上、さらに好ましくは120%以上であるようなものを使用することが、よりシャープな形状を得る点において好ましい。引張り強さが 150 N/mm^2 以上、又は引張りによる伸びが80%以上であることで、上記効果が十分に発揮される。なお、引張り強さ及び引張りによる伸びの値は、フィルムの引張り試験（試験片の長さ 150 mm ×幅 15 mm ×厚さ $9\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、引張り速度 100 mm/min ）における破断までの値である。試験片は3方向についてそれぞれ切り出す。

【0044】

（金属箔）

金属箔は、水蒸気等に対するバリア性の役割を担うもので、材質としては純アルミニウム系又はアルミニウム-鉄系合金のO材（軟質材）が一般的に使用され、かつ好ましい。アルミニウム箔の厚さとしては、加工性の確保及び酸素や水分の包装内への浸入を防止するバリア性確保のために、 $10\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度が好ましい。アルミニウム箔の厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合は、成形時においてアルミニウム箔の破断が生じたり、ピンホールが発生したりして酸素や水分の浸入のおそれがある。一方、アルミニウム箔の厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ を超えた場合は、成形時の破断の改善効果やピンホール発生防止効果が特段向上するわけではなく、単に包装材の総厚さが厚く、質量が増加し、体積エネルギー密度が低下する。アルミニウム箔は、一般的に $30\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さのものが使用され、 $40\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の厚さのものを使用することが好ましい。なお、アルミニウム箔には、樹脂フィルムとの接着性向上や耐食性向上のため、シランカップリング剤やチタンカップリング剤等のアンダーコート処理、クロメート処理等の化成処理をしておくことが好ましい。

【0045】

（樹脂フィルム）

樹脂フィルムとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、マレイン酸変性ポリプロピレン、エチレン-アクリレート共重合体又はアイオノマー樹脂などの熱融着性樹脂フィルムが好ましい。これらの樹脂は、ヒートシール性を有し、腐食性の強いリチウム二次電池の電解液等に対する耐薬品性を向上させる役割を担うものである。これらのフィルム厚さは、 $9\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $20\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $40\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ であるのが最も好ましい。樹脂フィルムの厚さが $9\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、十分なヒートシール強度が得られ、電解液等に対する耐食性が良好となる。樹脂フィルムの厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、電池外装用包装材の強度が十分でありかつ、成形性が良好となる。

【0046】

（コート層）

本発明の電池外装用包装材は、外層の上にコート層を設けてもよい。コート層の形成法としては、ガスバリア性のポリマーをコートする方法、アルミニウム金属や酸化ケイ素・酸化アルミニウム等の無機酸化物を蒸着し、金属及び無機物の薄膜をコートする方法などがある。コート層を設けることにより、水蒸気及びその他のガスバリア性がより優れた積層体を得られる。

【0047】

（電池ケース）

本発明の電池ケースは本発明の電池外装用包装材を成形することによって得られる。本発明の電池外装用包装材は耐電解液性や耐熱性、水蒸気及びその他のガスバリア性に優れており、二次電池、特にリチウムイオン電池用の電池ケースとして好適に用いられる。また、本発明の電池外装用包装材は成形性が非常に良好である為、公知の方法に従って成形することにより、本発明の電池ケースを簡便に得ることができる。成形の方法は特に限定されないが、深絞り成形又は張り出し成形によって成形すると、複雑な形状や寸法精度が高い電池ケースを作製することができる。

【実施例】

【0048】

以下、実施例及び比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら制限されるものではない。

【0049】

(合成例1)

攪拌機、水分離器付き反応容器中に、水添ダイマージオールとして「Sovermol 908」(BASF社製)を220.00g、水添ダイマー酸として「EMPOL1008」(BASF社製)を230.00g、触媒のブチルスズジラウレートとして「KS-1260」(堺化学工業製)を0.10g仕込み、約240℃、常圧下から始めて縮合水を流出させながら減圧しつつ脱水エステル化反応を行い、ポリエステルポリオール(以下、ポリエステルポリオール(1)と記す。)を得た。

10

【0050】

(合成例2)

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを備えた反応容器中に、ビスフェノールA(新日鐵化学製、化合物名2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)を23.29g、「KS-1260」(堺化学工業製、ジブチルスズジラウレート)を0.01gおよび、「デスモジュールI」(バイエル社製イソホロンジイソシアネート)を34.02g、メチルエチルケトン(以下、メチルエチルケトン)を113.13g投入し、攪拌しながら、オイルバスを用いて85~90℃に昇温した。その後、2.5時間攪拌しながら反応を継続して、ポリウレタンポリイソシアネート(以下、ポリウレタンポリイソシアネート(2)と記す。)のメチルエチルケトン溶液を得た。

20

【0051】

(合成例3)

ビスフェノールAの代わりにビスフェノールF(本州化学工業製)20gを用いた以外は、合成例2と同様にして、ポリウレタンポリイソシアネート(以下、ポリウレタンポリイソシアネート(3)と記す。)のメチルエチルケトン溶液を得た。

【0052】

(合成例4)

攪拌装置、温度計およびコンデンサーを備えた反応容器中に、ポリエステルポリオール(1)を112.50g、「TCDアルコールDM」(オクセア社製、トリシクロデカンジメタノール)12.50g、ヒドロキノンモノメチルエーテル(和光純薬工業製)を0.04g、「KS-1260」(堺化学工業製、ジブチルスズジラウレート)を0.03gおよび、「デスモジュールW」(バイエル社製、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート))を28.97g、トルエンを70g投入し、攪拌しながら、オイルバスを用いて85~90℃に昇温した。その後、2.5時間攪拌しながら反応を継続した。その後、赤外吸収スペクトルを測定し、イソシアナト基の吸収が消失していることを確認して反応を終了し、さらにトルエンを636.5g投入して攪拌溶解し、ポリウレタンポリオール(以下、ポリウレタンポリオール(4)と記す。)のトルエン溶液(固形分濃度18質量%)を得た。

30

【0053】

(合成例5~10、比較合成例11~13)

合成例3と同様の方法で、表2に示すと通りの成分、量で合成を行い、ポリウレタンポリオール(4)~(13)のトルエン溶液もしくはトルエンとメチルエチルケトンの混合溶媒溶液(固形分濃度18質量%)を得た。

40

表2中、GI-1000、GI-2000は日本曹達製水添ポリブタジエンポリオール、G-1000は日本曹達製ポリブタジエンポリオール、14BGは三菱化学製1,4-ブタンジオールである。

合成例1~10および比較合成例11~13について、表1、2に示す。

【0054】

(実施例1)

合成例4で得たポリウレタンポリオール(4)のトルエン溶液33.33g(固形分6

50

． 0 0 g、トルエン 2 7 . 3 3 g) に「デュラネート T K A - 1 0 0」(旭化成ケミカルズ株式会社製、ヘキサメチレンジイソシアネートイソシアヌレート化合物) 0 . 3 4 g、トルエン 1 5 . 0 8 g を加えて金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤 1 を調製した。

次いで、このラミネート用接着剤 1 を用いて、以下のようにして外層 / 外層用接着剤 / アルミニウム箔層 / ラミネート用接着剤 1 / 樹脂フィルムの構造を有する電池外装用包装材をドライラミネーション方式で製造した。

外層：延伸ポリアミドフィルム (厚さ 2 5 μ m)

外層用接着剤：ウレタン系ドライラミネート用接着剤 (東洋モートン株式会社製：A D 5 0 2 / C A T 1 0、塗布量 3 g / m² (塗布時))

アルミニウム箔層：アルミニウム - 鉄系合金のアルミニウム箔 (A A 規格 8 0 7 9 - O 材、厚さ 4 0 μ m)

ラミネート用接着剤 1：上記金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤 1 (塗布量：乾燥後の厚さが 2 μ m)

樹脂フィルム：未延伸ポリプロピレンフィルム (厚さ 3 0 μ m)

【 0 0 5 5 】

(実施例 2 ~ 7、比較例 1 ~ 5)

実施例 1 と同様の方法で、表 3 に示すとおりの成分、量で金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤 2 ~ 1 2 の調製を行い、それぞれの金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤を用いて電池外装用包装材を製造した。

表 3 中、酸変性ポリプロピレンは、無水マレイン酸およびアクリル酸オクチルで変性した酸変性ポリプロピレン (酸価 2 0 m g / K O H) であり、ミリオネート M R - 2 0 0 は、日本ポリウレタン製ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートである。

【 0 0 5 6 】

< 剥離強度 >

得られた電池ケース用包装材料について、常態 T 字剥離強度、電解液溶媒浸漬後の T 字剥離強度および 8 5 霧囲気下での T 字剥離強度を測定した。測定の方法は下記の (1) ~ (3) の通りである。各試験は、n = 2 で行い、その平均値をとった。また、結果を表 4 に示す (単位は全て N / 1 5 m m) 。

(1) 常態 T 字剥離強度

長さ 1 5 0 m m × 幅 1 5 m m の試験片およびオートグラフ A G - X (株式会社島津製作所製) を用いて、2 3 × 5 0 % R H 霧囲気下に剥離速度 1 0 0 m m / m i n で剥離させ、アルミニウム箔層と未延伸ポリプロピレンフィルム層間の 1 8 0 ° 剥離強度を測定した。

(2) 電解液溶媒浸漬後の T 字剥離強度

長さ 1 5 0 m m × 幅 1 5 m m の試験片を電解液溶媒 (エチレンカーボネート / ジエチルカーボネート、質量比 5 0 / 5 0) に浸漬し、8 5 霧囲気下に 1 日放置した後に取り出し、その試験片を用いて上記 (1) と同様にしてアルミニウム箔層と未延伸ポリプロピレンフィルム層間の 1 8 0 ° 剥離強度を測定する。

(3) 8 5 霧囲気下での T 字剥離強度

長さ 1 5 0 m m × 幅 1 5 m m の試験片およびオートグラフ A G - X (株式会社島津製作所製) を用いて、8 5 霧囲気下に放置し、試験片の温度が 8 5 になった後に剥離速度 1 0 0 m m / m i n で剥離させ、アルミニウム箔層と未延伸ポリプロピレンフィルム層間の 1 8 0 ° 剥離強度を測定する。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

【表 1】

表1

組成 (単位:g)	合成例1	合成例2	合成例3
	ポリエステル ポリオール(1)	ポリウレタン ポリイソシアネート(2)	ポリウレタン ポリイソシアネート(3)
ポリオールまたは水酸基含有炭化水素			
Sovermol908	220		
ビスフェノールA		23	
ビスフェノールF			20
水添ダイマー酸			
EMPOL1008	230		
ポリイソシアネート			
デスモジュールI		34	34
触媒			
KS-1260	0.1	0.01	0.01
溶剤			
メチルエチルケトン		113	113

10

【 0 0 5 8 】

【表 2】

表2

組成 (単位:g)		合 成 例 4	合 成 例 5	合 成 例 6	合 成 例 7	合 成 例 8	合 成 例 9	合 成 例 10	比 較 合 成 例 11	比 較 合 成 例 12	比 較 合 成 例 13
(a1)成分 ポリブタジエンポリオ ール	GI-1000		108	79		93	93		120		108
	GI-2000				108			108			
	G-1000										
(a2)成分 ポリエチレンポリオ ール(1)	ポリエステルポリオ ール(1)	113								142	
	TCDアルコールDM ル	13	12	34	12			12			
(c)成分 ポリイソシアネ ート	鎖状ポリオール										12
	デスマジュールW	29	30	37	25			30	17	19	47
(b)+(c)成分	ポリウレタンポリイ シアネート(2)					57					
	ポリウレタンポリイ シアネート(3)						54				
	燃料	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
酸化防止剤	ヒドロキノンモノメチ ルエーテル	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	トルエン	707	684	342	661	571	569	684	626	662	381
溶剤	メチルエチルケトン			342		113	111				381
	NCO/OH比	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

【 表 3 】

表3

組成 (単位:g)	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
(A) 成分	ポリウレタンポリオール(4)														
	ポリウレタンポリオール(5)		6												
	ポリウレタンポリオール(6)			6											
	ポリウレタンポリオール(7)				6										
	ポリウレタンポリオール(8)					6									
	ポリウレタンポリオール(9)						6								
	ポリウレタンポリオール(10)							6							
	ポリウレタンポリオール(11)								6						
	ポリウレタンポリオール(12)									6					
	ポリウレタンポリオール(13)										6				
	変性ポリオレフィン														6
	(B) 成分 ポリイソシアネート	デュラネートTKA-100	0.34	0.22	0.37	0.17	0.27	0.22	0.22	0.16	0.21			0.37	0.48
		ミリオネートMR-200											0.75		
(C) 成分 溶剤	トルエン	42	42	21	41	21	42	42	41	42			42	21	56
	メチルエチルケトン			21		21								21	

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

【表 4】

表4

実施例	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	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
接着剤組成物名	組成物 1	組成物 2	組成物 3	組成物 4	組成物 5	組成物 6	組成物 7	組成物 8	組成物 9	組成物 10	組成物 11	組成物 12
常態T字剥離強度	13.7	13.8	10.5	13.5	13.2	13.0	13.5	7.4	8.8	1.5	10.4	14.3
電解液溶媒浸漬後の T字剥離強度	8.0	9.8	12.4	9.1	10.1	8.2	8.0	4.2	7.8	1.4	2.1	11.1
85℃雰囲気下での T字剥離強度	3.2	3.2	5.1	3.5	5.8	5.1	3.2	2.0	2.8	0.0	3.0	2.6

(単位はN/15mm)

10

【0061】

表4の結果から、本発明の金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤（実施例1～7）は、常態T字剥離強度、電解液溶媒浸漬後のT字剥離強度および85℃雰囲気下でのT字剥離強度のいずれにおいても優れていることがわかる。

【0062】

これに対して、ポリウレタンポリオール为原料として、(b)成分を含まない金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤を用いる場合（比較例1～4）は、常態T字剥離強度、電解液溶媒浸漬後のT字剥離強度および85℃雰囲気下でのT字剥離強度のいずれにおいても不十分であり、変性ポリオレフィンを主剤とした金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤を用いる場合（比較例5）は、85℃雰囲気下でのT字剥離強度が不十分であることがわかる。

20

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明の金属箔と樹脂フィルムラミネート用金属箔と樹脂フィルムのラミネート用接着剤は、電解液浸漬後や高温下においても優れた接着力を有し、特にアルミニウム箔と熱融着性樹脂フィルムとの接合用に好適である。また、本発明の積層体は、耐熱性、耐電解液性に優れることからリチウムイオン電池などの二次電池の作製に用いられる電池外装用包装材料に好適に用いられ、この積層体を成形することによって、耐熱性、耐電解液性に優れた電池ケースを製造することができる。そして、その電池ケースを使用することにより、寿命の長い安全な二次電池の製造が可能になる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 3 2 B	1/02	(2006.01)	B 3 2 B	1/02	
H 0 1 M	2/02	(2006.01)	H 0 1 M	2/02	K

- (72)発明者 村田 直樹
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
- (72)発明者 李 暉
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
- (72)発明者 中川 康宏
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
- (72)発明者 土井 満
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特表2001-505597(JP,A)
特開昭56-133325(JP,A)
特開平08-109236(JP,A)
国際公開第2009/072431(WO,A1)
特開2011-187385(JP,A)
特開平7-179555(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
B 3 2 B 1 5 / 0 9 5、2 7 / 0 0
C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7 , 7 1 / 0 0 - 7 1 / 0 4
H 0 1 M 2 / 0 2