



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0078331
 (43) 공개일자 2016년07월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08J 5/18 (2006.01) B29C 55/02 (2006.01)
 B29C 55/12 (2006.01) B29C 71/02 (2006.01)
 B32B 27/40 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
 C08L 63/00 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
 H01M 2/02 (2015.01)
- (52) CPC특허분류
 C08J 5/18 (2013.01)
 B29C 55/023 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7007953
- (22) 출원일자(국제) 2014년09월02일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년03월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/072976
- (87) 국제공개번호 WO 2015/033897
 국제공개일자 2015년03월12일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2013-182572 2013년09월03일 일본(JP)

- (71) 출원인
 코진 필름 앤드 케미칼즈 가부시키가이샤
 일본국 도쿄도 미나토쿠 시바코엔 2쵸메 6반 15고
- (72) 발명자
 나가에, 슈이치
 일본, 쿠마모토 8668686, 야쓰시로-시, 코우코쿠마치, 1-1, 코진 필름 앤드 케미칼즈 가부시키가이샤, 야쓰시로공장내
 혼다, 쯔바사
 일본, 쿠마모토 8668686, 야쓰시로-시, 코우코쿠마치, 1-1, 코진 필름 앤드 케미칼즈 가부시키가이샤, 야쓰시로공장내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인씨엔에스

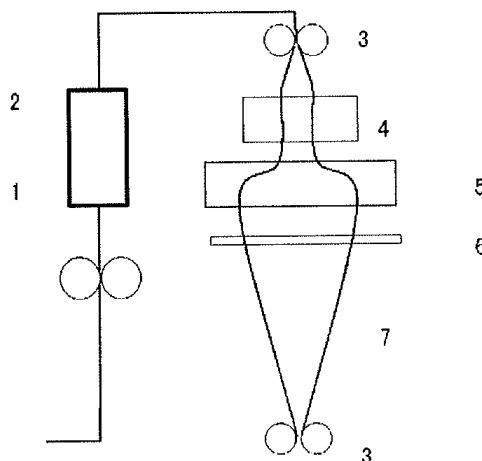
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **냉간성형용 이축연신 나일론필름**

(57) 요약

리튬이온 이차전지 등의 전지케이스용 포재의 주요기재로서 이용하는 나일론필름에 있어서, 히트셸하여 밀봉하는 공정이나 고온고습도하에서나 인쇄층이 개재된 상태에서 장시간 사용된 경우에도, 배리어층과 기재층간에서의 디라미네이션의 발생을 억제하고, 또한 모든 금형형상이나 성형깊이의 냉간성형가공시에 있어서도 알루미늄박의 파단이나 핀홀 등의 발생이 없고, 안정된 성형성을 갖는 나일론필름을 얻는 것을 과제로 한다. 강도특성을 갖는 연신 또는 미연신의 열처리되지 않은 나일론필름의 표면에 폴리아우레탄 수지 또는 아크릴계 공중합체 수지 및 그 가교제를 도공함으로써, 상기 과제를 해결하였다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B29C 55/12 (2013.01)
B32B 27/40 (2013.01)
C08J 7/04 (2013.01)
C08J 7/08 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
C08L 75/04 (2013.01)
H01M 2/0275 (2013.01)
H01M 2/0285 (2013.01)
H01M 2/0287 (2013.01)

(72) 발명자

무라카미, 타케노리

일본, 쿠마모토 8668686, 야쓰시로-시, 코우코쿠마
치, 1-1, 코진 필름 앤드 케미칼즈
가부시키키가이샤, 야쓰시로공장내

코우하라, 준

일본, 도쿄 1050011, 미나토-쿠, 시마코엔 2-쵸메,
6-15, 코진 필름 앤드 케미칼즈 가부시키키가이샤내

이시하라, 신이치로

일본, 쿠마모토 8668686, 야쓰시로-시, 코우코쿠마
치, 1-1, 코진 필름 앤드 케미칼즈
가부시키키가이샤, 야쓰시로공장내

명세서

청구범위

청구항 1

폴리우레탄 수지, 아크릴계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시계 수지, 폴리이미드계 수지로부터 선택되는 적어도 1종의 수지 및 그 가교제가 적어도 편면에 도포된 필름으로서, 170~210℃에 있어서의 열수축응력의 최대값이 MD, TD 모두 5.0MPa 이하이고, 또한 일축인장시험(시료폭 15mm, 척간거리 100mm, 인장속도 200mm/min.)에 있어서의 4방향(0° (MD), 45°, 90° (TD), 135°)의 모든 파단강도가 240MPa 이상인 것을 특징으로 하는 이축연신 나일론필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

미연신의, 또는 연신 후의, 열처리되지 않은 나일론필름에, 폴리우레탄 수지, 아크릴계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시계 수지, 폴리이미드계 수지로부터 선택되는 적어도 1종의 수지 및 가교제를 도공 후, 열처리한 것을 특징으로 하는 이축연신 나일론필름.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수지 및 그 가교제가 하기의 A, B로서 고형분중량비 A/B=98~30/2~70으로 이루어진 조성물을 주성분으로 하는 수성 도공제가 도공되어 있고, 그 도공량이 필름연신 후에 있어서 고형분으로 0.005~0.200g/m²인 이축연신 나일론필름.

A: 3중 결합의 2개의 인접탄소원자에 모두 수산기 및 메틸기가 치환된 아세틸렌글리콜 및/또는 그 에틸렌옥사이드 부가물인 비이온계 계면활성제를 함유한 수계 폴리우레탄 수지.

B: 수용성 폴리에폭시 화합물.

청구항 4

제3항에 있어서,

제3항에 기재된 도공제에 평균입자경이 0.001~1.0 μm인 미립자C가 고형분중량비 A/B/C=98~30/2~70/0.1~10이 되도록 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이축연신 나일론필름.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

일축인장시험(시료폭 15mm, 척간거리 100mm, 인장속도 200mm/min.)에 있어서의 4방향(0° (MD), 45°, 90° (TD), 135°)의 모든 50% 모듈러스값이 120MPa 이상인 것을 특징으로 하는 이축연신 나일론필름.

청구항 6

적어도 기재층, 배리어층, 실란트층에 의해 형성된 냉간성형용 전지케이스 포재로서, 상기 기재층으로서, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 이축연신 나일론필름의 도공면을 배리어층측에 배치한 것을 특징으로 하는 냉간성형용 전지케이스 포재.

청구항 7

적어도 기재층, 배리어층, 실란트층에 의해 형성된 냉간성형용 전지케이스 포재로서, 상기 기재층으로서, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 이축연신 나일론필름의 도공면에 인쇄하고, 그 인쇄면을 배리어층측에 배치한 것을 특징으로 하는 냉간성형용 전지케이스 포재.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 기재된 냉간성형용 전지케이스 포재를 사용하고, 실란트층이 내면이 되도록 돌출성형, 또는 딥드로잉성형하여 오목부분을 형성한 전지케이스.

청구항 9

제8항에 기재된 전지케이스의 오목부분에 전지 본체를 수납하고, 밀봉되어 있는 것을 특징으로 하는 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 냉간성형용 포재, 특히 리튬이온 이차전지 등의 전지케이스용 포재의 주요기재로서 호적하게 이용되는, 냉간성형용 이축연신 나일론필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 리튬이온전지, 리튬이온 폴리머전지, 연료전지, 전해형 콘덴서 등, 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환하는 소자를 포함하는 다양한 전지가, 컴퓨터, 휴대전화, PDA, 비디오카메라, 전기자동차, 에너지저장용 축전지, 로봇, 위성 등에 넓은 용도로 이용되고 있다. 이들 전지의 외장체로는, 금속을 프레스 가공하여 원통상 또는 직방체상으로 용기화한 금속제 캔, 혹은, 플라스틱필름, 금속박 등을 라미네이트하여 얻어지는 적층체를 대상(袋狀; 주머니 형상)으로 한 것 등이 이용되고 있었다.

[0003] 그러나, 전지의 외장체 중, 금속제 캔타입에 있어서는, 용기외벽이 리지드이므로, 기기 본체측을 전지의 형상에 맞추어 설계할 필요가 있어, 형상의 자유도가 없어진다는 문제가 있었다. 또한, 금속제 캔타입은 용기 자체가 두껍기 때문에, 장시간 사용시 등 전지가 발열한 경우에 방열되기 어렵다는 결점도 있었다. 한편, 적층체 타입은, 금속단자의 취출 용이성이나 밀봉 용이성과 같은 이점 외에, 유연성을 가지므로, 전자기기나 전자부품의 적당한 공간에 맞춘 형상으로 할 수 있어, 전자기기나 전자부품 자체의 형상을 어느 정도 자유롭게 설계할 수 있다는 이점이 있다. 나아가, 박막에서 방열성도 우수하므로, 발열에 의한 이상방전이 일어나기 어렵다. 이와 같이, 적층체 타입은 금속제 캔타입에 비해 소형화, 경량화를 도모하기 쉽고, 또한 안전성이 높은 등의 이점으로부터, 전지용 외장체로서 주류가 되고 있다.

[0004] 적층체 타입의 외장체를 이용한 리튬전지의 형태로는, 주머니 타입(袋タイプ)과 성형 타입이 알려져 있다. 주머니 타입은, 포재를 통상(筒狀)으로 가공하고, 거기에 리튬전지 본체를 양극과 음극의 각각에 접속된 금속단자를 외측으로 돌출시킨 상태로 수납하고, 개구부를 열접착하여 밀봉한 것(예를 들어, 특허문헌 1의 도 2 참조)이다. 성형 타입은, 포재를 용기상으로 성형하고, 이 용기내에 리튬전지 본체를 양극과 음극의 각각에 접속된 금속단자를 외측으로 돌출시킨 상태로 수납하고, 평판상의 포재 내지 용기상으로 성형한 포재로 피복함과 함께, 4주연부를 열접착하여 밀봉한 것(예를 들어, 특허문헌 1의 도 3 참조)이다.

[0005] 그리고, 성형 타입은 주머니 타입에 비해, 전지 본체를 타이트(딱 맞는 상태)하게 수납할 수 있으므로, 체적에너지 밀도를 향상시킬 수 있음과 함께, 리튬전지 본체의 수납의 용이성 등의 이점이 있다. 성형 타입의 성형가공법에는 가열성형법과 냉간(상온)성형법이 있다. 가열성형법은 가열에 의한 강도의 저하, 열수축의 발생과 같은 문제가 일어나기 쉬운 것에 반해, 냉간(상온)성형법은 성형가공시에 이러한 포재 자체의 특성의 변화는 일어나기 어렵고, 나아가 성형장치도 저렴하며, 간편함과 함께 생산성도 높은 점에서, 현재 주류의 성형방법으로 되어 있다.

[0006] 전지용 외장체에 요구되는 물성·기능으로는, 고도의 방습성, 밀봉성, 내찌름성(耐突刺性), 내핀홀성, 절연성, 내열·내한성, 내전해질성(내전해액성), 내부식성(전해질의 열화나 가수분해에 의해 발생하는 불산에 대한 내성) 등이 필요불가결하며, 특히 방습성은 중요한 요소이다. 적층체 타입, 특히 냉간성형 타입에 있어서, 금

속박으로서 일반적으로 이용되는 알루미늄박은, 성형성이 우수한 반면, 성형시에 발생하는 불균일 변형에 의해 핀홀이나 크랙이 발생하기 쉬우므로, 샤프한 형상으로 깊고 안정적으로 성형한다는 성형안정성의 점에 있어서 개선의 여지가 있었다. 또한, 적층체 타입은, 적어도, 기재층, 배리어층, 실란트층으로 구성되어 있으나, 상기 각 층간의 접착강도는 전지의 외장체로서 필요한 성질에 영향을 준다. 예를 들어, 배리어층과 기재층간의 접착강도가 불충분하면, 전지 본체를 수납후 히트셸하여 밀봉하는 공정에 있어서, 혹은 고온의 상태로 장시간 사용될 때에, 기재층의 열수축응력이 층간접착강도보다 커지고, 배리어층과 기재층의 사이에서 디라미네이션(박리)이 발생하는 문제가 있었다. 특히 200℃ 전후의 열이 기재층에 가해지는 히트셸시에, 디라미네이션의 발생빈도가 높았다. 배리어층과 기재층의 사이에서 디라미네이션이 발생한 경우, 전지용 외장체에 요구되는 특성 중, 내찌름성, 내핀홀성 등의 강도특성의 저하를 초래하여, 외부로부터 수증기가 침입하는 원인이 될 수 있다. 내부에 수증기가 침입한 경우, 전지를 형성하는 성분 중 하나인 전해질과 반응하여 불화수소산을 발생하고, 이에 따라 상기 배리어층인 알루미늄박이 부식된다는 문제가 있었다.

[0007] 적층체 타입, 특히 냉간성형 타입의 전지용 외장체의 주된 품질적인 과제, 즉 우수한 냉간성형성의 확보와 각 층간에서의 디라미네이션의 억제에 관하여, 지금까지 다양한 제안이 이루어지고 있다. 우수한 냉간성형성을 확보하는 방법으로서, 예를 들어 특허문헌 2에는, 기재층 표면에 지방산아마이드계의 활성부여성분을 코팅하고, 성형시에 금형내로의 슬라이딩을 좋게 하여 성형성을 개선하는 방법이 기재되어 있다. 특허문헌 3, 특허문헌 4, 특허문헌 5, 및 특허문헌 6에는, 나일론필름 등의 기재층의 강도물성에 착안하여, 냉간성형시에 있어서의 알루미늄박의 파단을 억제하기 위해서, 이방성이 적고, 또한 고강도 혹은 고신도 등의 성질을 갖는 기재를 사용하여 알루미늄박을 보강하는 방법이 기재되어 있다. 나아가, 특허문헌 7에는, 기재층의 결정성에 착안한 방법이 제안되어 있다. 한편, 디라미네이션을 억제하는 방법으로서, 특허문헌 8에는 기재층의 열수축율을, 특허문헌 9에는 기재층의 밀도를 어느 범위로 한정하는 방법이 제안되어 있다.

[0008] 그러나, 기재층의 표면에 활성부여성분을 코팅하는 방법은, 코팅하는 공정을 마련해야 하고, 또한, 전지의 진공탈기시나 쉘가공시에 활성부여성분이 증발하여, 이 증발성분이 가공설비에 부착되므로, 이들을 제거하는 청소작업이 필요하게 된다는 문제가 있었다. 고강도 혹은 고신도의 기재를 사용하여 알루미늄박을 보강하는 방법은, 성형성의 향상은 보이나, 디라미네이션을 억제하는 효과는 없다. 기재층의 열수축율을 제한하여 디라미네이션을 억제하는 방법은, 특히 디라미네이션 발생빈도가 높은 상황, 예를 들어 200℃ 전후의 열이 기재에 가해지는 히트셸공정이나 고온고습도와 반드시 조건이 합치하는 것은 아니며, 디라미네이션의 방지책으로서 충분하지는 않았다.

[0009] 필자들은 상기 과제를 감안하여, 기재층인 나일론필름의 열수축율, 및 인장강도를 어느 범위로 한정함으로써, 냉간성형 타입의 전지용 외장체의 주된 과제였던, 우수한 냉간성형성의 확보와 각 층간에서의 디라미네이션의 억제를 양립할 수 있는 것을 발견하였다(특허문헌 10). 그러나, 최근에는 리튬이온전지 등의 이차전지는 널리 보급되어 있고, 예를 들어 자동차용 등, 가혹한 조건에서 장시간 사용되는 경우가 있어, 외장체에 보다 향상된 내구성이 요구되고 있다. 종래의 기술에서는 가혹조건, 특히 고온고습도하에서나 ONy필름과 알루미늄박간에 인쇄층을 마련한 경우에 있어서는, 각 층간의 접착력이 약해지는 경우가 있어, 디라미네이션 발생의 리스크가 높아진다.

[0010] 한편, 라미네이트 강도개선을 목적으로서, 특히 보일, 레토르트(レトルト)시의 접착성이 요구되는 용도로 이접착 나일론필름이 개발되어 있다(특허문헌 11, 12, 13). 그러나, 이것이 전지용 외장체의 기재로서 응용된 예는 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2004-74419호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 2002-216714호 공보

- (특허문헌 0003) 일본특허공개 2000-123800호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허공개 2006-236938호 공보
- (특허문헌 0005) 일본특허공개 2008-44209호 공보
- (특허문헌 0006) 일본특허공개 2005-22336호 공보
- (특허문헌 0007) 일본특허공개 2007-42469호 공보
- (특허문헌 0008) 일본특허공개 2006-331897호 공보
- (특허문헌 0009) 일본특허공개 2008-288117호 공보
- (특허문헌 0010) 일본특허공개 2011-162702호 공보
- (특허문헌 0011) 일본특허공고 S57-26236호 공보
- (특허문헌 0012) 일본특허공개 H8-258232호 공보
- (특허문헌 0013) 일본특허공개 H11-20104호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은, 적층체의 기재로서 이용했을 때, 냉간성형성이 우수하고, 또한 가혹조건에서의 내구성이 우수한 냉간성형용 나일론필름, 특히 고온고습도조건 하에서나, 본 필름과 알루미늄박간에 인쇄층을 마련한 경우에 있어서도, 디라미네이션이 발생하기 어려운, 냉간성형용 나일론필름을 얻는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자는 본 과제에 대하여 예의 연구를 거듭한 결과, 어느 특정한 강도특성을 갖는 이축연신필름의 표면이 어느 특정한 수지로 얇게 도공되어 있음으로써, 이것을 기재로서 이용한 전지용 외장재가 우수한 특성을 갖는 것을 발견하였다. 구체적으로는, 냉간성형성이 우수하고, 또한 고온고습도하에서나 인쇄층의 개재와 같은 가혹조건하에서도 각 층간에서의 디라미네이션이 일어나기 어렵다는 특성을 양립할 수 있는 것을 발견하였다.

[0014] 즉 본 발명은,

[0015] [1], 폴리에탄 수지, 아크릴계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시계 수지, 폴리이미드계 수지로부터 선택되는 적어도 1종의 수지 및 그 가교제가 적어도 편면에 도포된 필름으로서, 170~210℃에 있어서의 열수축응력의 최대값이 MD, TD 모두 5.0MPa 이하이고, 또한 일축인장시험(시료폭 15mm, 척간거리 100mm, 인장속도 200mm/min.)에 있어서의 4방향(0° (MD), 45°, 90° (TD), 135°)의 모든 파단강도가 240MPa 이상인 것을 특징으로 하는 이축연신 나일론필름.

[0016] [2], 미연신의, 또는 연신 후의, 열처리되지 않은 나일론필름에, 폴리에탄 수지, 아크릴계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시계 수지, 폴리이미드계 수지로부터 선택되는 적어도 1종의 수지 및 가교제를 도공 후, 열처리한 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 이축연신 나일론필름.

[0017] [3], 상기 수지 및 그 가교제가 하기의 A, B로서 고휘분중량비 A/B=98~30/2~70으로 이루어진 조성물을 주성분으로 하는 수성 도공제가 도공되어 있고, 그 도공량이 필름연신 후에 있어서 고휘분으로 0.005-0.200g/m²인 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 이축연신 나일론필름.

[0018] A: 3중 결합의 2개의 인접탄소원자에 모두 수산기 및 메틸기가 치환된 아세틸렌글리콜 및/또는 그 에틸렌옥사이드 부가물인 비이온계 계면활성제를 함유한 수계 폴리에탄 수지.

[0019] B: 수용성 폴리에폭시 화합물.

[0020] [4], 상기 [3]에 기재된 도공체에 평균입자경이 0.001~1.0 μm인 미립자C가 고휘분중량비

A/B/C=98~30/2~70/0.1~10이 되도록 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 [3]에 기재된 이축연신 나일론필름.

- [0021] [5], 일축인장시험(시료폭 15mm, 척간거리 100mm, 인장속도 200mm/min.)에 있어서의 4방향(0° (MD), 45° , 90° (TD), 135°)의 모든 50% 모듈러스값이 120MPa 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 이축연신 나일론필름.
- [0022] [6], 적어도 기재층, 배리어층, 실란트층에 의해 형성된 냉간성형용 전지케이스 포재로서, 상기 기재층으로서, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 이축연신 나일론필름의 도공면을 배리어층측에 배치한 것을 특징으로 하는 냉간성형용 전지케이스 포재.
- [0023] [7], 적어도 기재층, 배리어층, 실란트층에 의해 형성된 냉간성형용 전지케이스 포재로서, 상기 기재층으로서, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 이축연신 나일론필름의 도공면에 인쇄하고, 그 인쇄면을 배리어층측에 배치한 것을 특징으로 하는 냉간성형용 전지케이스 포재.
- [0024] [8], 상기 [6] 또는 [7]에 기재된 냉간성형용 전지케이스 포재를 사용하고, 실란트층이 내면이 되도록 돌출성형, 또는 딥드로잉성형하여 오목부분을 형성한 전지케이스.
- [0025] [9], [8]에 기재된 전지케이스의 오목부분에 전지 본체를 수납하고, 밀봉되어 있는 것을 특징으로 하는 전지,
- [0026] 를 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 이축연신 나일론필름을 냉간성형용 포재, 특히 리튬이온 이차전지 등의 전지케이스용 포재의 주요기재로서 이용함으로써, 히트셸하여 밀봉하는 공정이나 고온고습도하에서나 인쇄층이 개재된 상태로 장시간 사용된 경우에 있어서도, 배리어층과 기재층간에서의 디라미네이션이 일어나기 어렵고, 또한 모든 금형형상이나 성형깊이의 냉간성형가공시에 있어서도 알루미늄박의 파단이나 핀홀 등의 발생이 없어, 안정된 성형성을 확보하는 것이 가능하게 되었다. 또한, 종래기술과 같이, 활성부여성분을 코팅하지 않아도 우수한 성형성을 확보할 수 있으므로 생산성도 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 이축연신 나일론필름을 제조하는 인라인수지도공 튜블러연신장치의 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하에, 본 발명을 실시하기 위한 최량의 형태에 대하여 설명한다.
- [0030] (이축연신 나일론필름의 원료)
- [0031] 본 발명의 이축연신 나일론필름(이하, ONy필름)의 원료는, 폴리아미드계 수지이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 나일론6, 나일론66, 나일론11, 나일론12, 나일론610, 나일론612, 나일론6, 66, 12 공중합체, 기타 폴리아미드계 공중합체, 나일론MXD6, 아라미드, 폴리아미드이미드(PAI), 방향족 폴리이미드, 폴리에테르이미드(PEI), 폴리말레이미드아민(PMIA), 폴리아미노비스말레이미드(PABM) 등을 들 수 있으나, 생산성이나 냉간성형성, 강도물성을 주된 필름물성의 관점에서 나일론6이 가장 바람직하다. 또한, 나일론6 원료에 있어서, 수평균분자량은 10000~30000이 바람직하고, 특히 바람직하게는 22000~24000이다. 수평균분자량이 10000 미만인 경우, 얻어진 ONy필름의 충격강도나 인장강도가 불충분하다. 또한 수평균분자량이 30000보다 큰 경우, 분자쇄의 뒤엉킴이 현저하고, 연신가공에 의해 과도한 변형이 발생하므로, 연신가공시에 파단이나 펑크가 빈번하게 발생하여, 안정적으로 생산할 수 없다.
- [0032] (도공제의 원료)
- [0033] 본 발명에 이용하는 도공제는 폴리우레탄 수지, 또는 아크릴계 공중합체 수지를 주성분으로 하고 가교제로 가교되어 있는 것이 필요하다. 바람직한 수지로는 수계 에멀전, 가교제는 수용성 가교제가 도공의 용이함이나 환경 대응의 점에서도 바람직하다. 이하 수지의 예를 나타내나, 폴리우레탄 수지, 또는 아크릴계 수지로 박막도공할 수 있고 또한 적절한 가교제에 의한 가교구조에 의해 특히 물이나 용제에 대한 수지 자체의 응집력이 극단적으로 저하되는 것이 아니면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.

- [0034] 폴리우레탄 수지로는, 특별히 한정되지 않고 접착제로서 사용되는 용제나 수계의 유화형을 사용할 수 있다.
- [0035] 안정성이 양호한 점에서 입자경이 작은 수계의 자기유화형이 특히 바람직하다.
- [0036] 그 입자경은 10~100nm 정도가 좋다. 본 발명에 이용하는 폴리우레탄 수지는 그 유리전이점(Tg)이 40℃~150℃가 바람직하다. Tg가 40℃ 미만인 것은 도공 후 물상으로 권취할 때 블로킹이 발생하여, 밀착의 흔적이 남아 투명 얼룩이 되고, 더욱 심한 경우에는 되돌릴 수 없으며, 무리하게 되돌리면 필름이 파단된다. 또한, 본 발명은 폴리아미드필름에 도공 후 연신하는 인라인도공이므로, 도공 후의 건조온도 및 연신시에 가해지는 온도보다 Tg가 지나치게 높으면, 균일한 도막을 형성하기 어렵다. 이는 연속된 도막을 형성하는 최저성막온도(MFT)가 일반적으로 Tg부근에 있기 때문이며, 150℃ 미만이 바람직하다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 수계 폴리우레탄 수지를 사용하는 경우, 3중 결합의 2개의 인접탄소원자에 모두 수산기 및 메틸기가 치환된 아세틸렌글리콜 및/또는 그 에틸렌옥사이드 부가물인 비이온계 계면활성제가 첨가되는 것이 바람직하다. 이러한 계면활성제로는, 예를 들어 Nissin Chemical Industry Co., Ltd.제의 Surfynol 104, 440 등을 예시할 수 있다. 첨가량은, 수계 폴리우레탄 수지의 고형분에 대하여 0.01~1.0%인 것이 바람직하다. 종래, 도공제 사용시의 발포와 물의 큰 표면장력에 의한 필름 등으로의 균일한 「습윤」의 곤란함을 해결하기 위해서는 일반적으로 2종류의 계면활성제(소포제, 습윤제)를 첨가해야 했다. 또한 대부분의 경우, 소포효과와 습윤효과는 상반되므로, 한쪽을 해결하면, 다른 쪽이 오히려 악화되는 것이었다. 이 계면활성제를 첨가함으로써, 필름에 대한 습윤이 좋아지고, 도공량이 적어도, 균일한 도막이 얻어지므로 비용저감으로 이어지는 것은 물론, 소포효과도 있는 점에서, 도공제 조제시 및 도공시의 발포에 의한 트러블도 해소된다.
- [0038] 본 발명에 이용하는 폴리우레탄의 가교제로는, 에폭시 화합물, 옥사졸린 화합물 등, 범용의 수용성 가교제를 사용할 수 있으나, 안전성의 관점에서 수용성인 것이 특히 바람직하다. 수용성 에폭시 화합물은 물에 대한 용해성이 있고, 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이며, 예를 들어 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜 등의 글리콜류 1몰과 에피클로르하이드린 2몰과의 에테르화에 의해 얻어지는 디에폭시 화합물, 글리세린, 폴리글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 솔비톨 등의 다가알코올류 1몰과 에피클로르하이드린 2몰 이상의 에테르화에 의해 얻어지는 폴리에폭시 화합물, 프탈산테레프탈산, 옥살산, 아디프산 등의 디카르본산류 1몰과 에피클로르하이드린 2몰의 에스테르화에 의해 얻어지는 디에폭시 화합물 등을 들 수 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들 수용성 가교제는 수계 폴리우레탄 수지와 가교하고, 도막의 내수성, 내용제성을 향상시키며, 더 나아가 폴리아미드필름과의 접착성에도 기여한다.
- [0039] 본 발명에 있어서의 도공제에는 미립자를 첨가하여 라미네이트시의 가공적성을 향상할 수 있다. 도공막에 미립자가 존재함으로써, 내블로킹제, 및 권취, 인쇄, 라미네이트, 도공 등의 후가공공정에서의 적절한 활성을 부여하는 활제의 기능이 발현된다. 평균입자경이 0.001~1.0 μm인 미립자가 사용되고, 바람직하게는 진구상의 미립자가 이용된다. 진구상 미립자란 그 전자현미경 사진에 있어서 단경/장경이 0.90 이상인 것을 말한다. 미립자가 진구상인 경우 내블로킹성, 활성화에 대한 효과가 우수하고, 또한, 투명성의 저하가 적으므로 바람직하다. 또한, 평균입자경이 0.001 μm 미만이면 내블로킹성, 활성화에 효과가 없다. 평균입자경이 1.0 μm를 초과하면 인쇄적성이 저하된다. 특히 사진판인쇄의 경우, 하이라이트 부분에서의 잉크 누락이 발생한다. 미립자는 무기계일 수도 유기계일 수도 있는데, 제조공정 중에 변형되어 효과를 잃지 않는 내열성이 필요하다.
- [0040] 미립자는 무기, 유기 화합물로 특별히 한정되지 않으나, 바람직한 미립자로서, 예를 들어, Nissan Chemical Industries, Limited제의 콜로이드실리카 "SNOWTEX" ST-C(평균입경 0.010~0.020 μm), ST-XS(평균입경 0.004~0.006 μm) 등을 들 수 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 계면활성제를 포함한 수계 폴리우레탄 수지(A)와, 수용성 폴리에폭시 화합물(B)의 배합비율 A/B의 중량비는, 고형분으로 98/2~30/70이다.

- [0042] A/B의 비율이 98/2보다 크면 가교밀도가 감소하고, 내수성, 내용제성, 접착성이 부족하다. 반대로 A/B의 비율이 30/70보다 작아지면 숙성 중의 블로킹이 문제점으로 남는다. 또한, 미립자(C)의 배합량은, 계면활성제를 포함한 수계 폴리우레탄 수지(A) 및 수용성 폴리에폭시 화합물(B)의 합계량(A+B)과의 비율로서 $C/(A+B)$ 는 0.1/100~10/100이다. 이 비율이 0.1/100보다 작으면 내블로킹성, 활성화에 효과가 불충분하며, 반대로, 10/100보다 크게 해도 효과는 여전히 경제적으로 불리하다.
- [0043] 계면활성제를 포함한 수계 폴리우레탄 수지, 수용성 폴리에폭시 화합물 및 미립자를 주성분으로 한 수성 도공제의 도공량은 연신 후 건조중량으로 $0.005\sim 0.2000\text{g/m}^2$, 바람직하게는 $0.010\sim 0.050\text{g/m}^2$ 인 것이 바람직하다. 0.005g/m^2 미만이면 균일한 도막이 얻어지지 않고 내수성, 접착성이 불충분하다. 반대로 0.200g/m^2 이상 도공하면 코트면/비코트면이 블로킹되기 쉬워진다. 또한 성능의 향상도 보이지 않고, 비용상승이 되어 바람직하지 않다.
- [0044] 아크릴계 공중합수지로는, 그 유리전이점이 40°C 이상인 것이 바람직하다. 유리전이점이 40°C 미만인 것은 수용성 폴리에폭시 화합물 등의 가교·경화시키기 위하여 도공 후 물상으로 권취하고, $30\sim 60^\circ\text{C}$ 에서 숙성할 때 블로킹이 발생하여, 밀착의 흔적이 남아 투명얼룩이 되고, 더욱 심한 경우에는 되돌리지 않으며, 무리하게 되돌리면 필름이 파단되므로 바람직하지 않다. 본 발명에 이용하는 아크릴계 수지 및/또는 메타크릴산에스테르류 등으로 이루어진 주모노머와, 에폭시기와 가교반응에 기여하는 관능기를 갖는 코모노머가 특히 바람직하고, 그 외에 필요에 따라 추가로 상기의 모노머와 공중합할 수 있는 중성 모노머를 공중합함으로써 얻어진다.
- [0045] 상기의 주모노머 중 아크릴산에스테르류로는 예를 들어 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산t-부틸, 아크릴산2에틸헥실 등, 또한, 메타크릴산에스테르류로는 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산t-부틸, 메타크릴산2에틸헥실 등을 들 수 있다.
- [0046] 또한, 상기의 코모노머로는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 말레산모노에스테르, 푸마르산모노에스테르 등의 α, β -불포화카르보닐류, 메타크릴산2하이드록시에틸, 폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트 등의 하이드록시 화합물, 메타크릴산글리시딜, 알릴글리시딜에테르 등의 에폭시 화합물, 알릴아민, N,N-디메틸아미노에틸아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필아크릴아미드 등의 아민류, N-메틸아크릴아미드 등의 아미드류, 무수말레산 등의 산무수물 등을 들 수 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들 모노머의 관능기는 폴리에폭시 화합물과의 가교, 플라스틱필름과의 접착성 등에 기여한다.
- [0047] 또한, 상기의 공중합할 수 있는 중성모노머로는 스티렌, α 메틸스티렌 등의 스티렌류, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 아크릴로니트릴류, 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 지방족 비닐에스테르류, 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르 등의 비닐알킬에테르류, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐 등의 α 올레핀, 염화비닐, 염화비닐리덴 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 본 발명에 이용하는 아크릴계 공중합수지 및 에폭시가교제는 수용성이 바람직하다. 유기용제용액에서는 인화폭발의 위험성, 급성, 만성 중독 및 고가의 유기용제를 사용함으로써 비용상승 등의 문제점이 있어, 본 발명에 있어서는 수계 도공제를 이용하는 것이 바람직하다. 그러나 수용성을 부여하기 위하여 필요최소한의 유기용제를 사용할 수도 있다.
- [0049] 상기의 공중합체가 수성 분산액인 경우는 수용액에 비해 제막성이 부족하고, 접착성, 내수성, 내용제성에 문제점이 있으므로, 산 혹은 염기의 첨가 등에 의해 수용화하고 나서 이용하는 것이 바람직하다. 이때, 이용하는 수성 분산액은 유화제를 이용하지 않고 유화한 것이 바람직하다. 또한, 소량의 수용성 유기용제를 사용하여 용액중합한 것은 유기용제용액에 산 또는 염기를 첨가함으로써 수용화하여 이용할 수도 있으나, 수용화의 방법은

이들로 한정되는 것은 아니다.

- [0050] 본 발명에 이용하는 아크릴계 공중합수지의 분자량은 5,000 이상 100,000 이하가 바람직하다. 분자량이 5,000 미만이면 내수성, 내용제성, 내찰상성이 부족하고, 분자량이 100,000을 초과하면 수용화가 곤란해지며, 또한 점도도 상승하여 취급이 곤란해진다. 여기서 말하는 분자량이란 GPC(겔퍼미에이션크로마토그래피)에 의한 폴리메타크릴산메틸호모폴리머 환산의 중량평균분자량을 가리킨다.
- [0051] 본 발명에 이용하는 다른 수지로는 극성을 갖고, 가교제에 의해 가교시킬 수 있는 수계 내지는 용제계의 접착성 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어 폴리에스테르 수지, 에폭시계 수지, 폴리이미드계 수지를 들 수 있다.
- [0052] 본 발명에 이용하는 가교제로는 도공하는 수지와 반응하여 가교할 수 있는, 다관능기를 갖는 가교제를 사용할 수 있다. 예를 들어 수용성 폴리에폭시 화합물은 물에 대한 용해성이 있고 안전성이 높아 특히 바람직하다. 이는 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이면 되고, 예를 들어 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오헨틸글리콜 등의 글리콜류 1몰과 에피클로르하이드린 2몰의 에테르화에 의해 얻어지는 디에폭시 화합물, 글리세린, 폴리글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 솔비톨 등의 다가알코올류 1몰과 에피클로르하이드린 2몰 이상의 에테르화에 의해 얻어지는 폴리에폭시 화합물, 프탈산테레프탈산, 옥살산, 아디프산 등의 디카르본산류 1몰과 에피클로르하이드린 2몰의 에스테르화에 의해 얻어지는 디에폭시 화합물 등을 들 수 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들 폴리에폭시 화합물은 본 발명에 이용하는 아크릴계 공중합수지의 가교성 관능기와 가교하고, 도막의 내수성, 내용제성을 향상시키며, 더 나아가 플라스틱필름과의 접착성에도 기여한다.
- [0053] (수지도공이축연신 나일론필름의 제조방법)
- [0054] 본 발명의 수지도공이축연신 나일론필름(이하 「ONy필름」)은, 폴리아미드수지원료를 다이스로부터 압출하여 원반을 성형 후, 연신하여 열고정되는데, 수지도공은 열처리전 즉 원반 내지는 열처리전의 연신필름에 실시해야 한다. 도공된 수지는 열처리에 의해 필름과 응집력이 비약적으로 높아지고, 강고한 도공층을 형성할 수 있다. 수지도공의 방법은 특별히 한정되지 않고 소정의 박막도공량이 얻어지면 된다. 연신전에 도공하는 편이 후의 연신공정에서 도공층이 얇아지므로, 도공의 용이성의 관점에서 바람직하다. 예를 들어 그라비아도공에서 고품분 1g/m² 도공한 후, MD 및 TD 모두 3.2배의 연신을 실시하면 연신 후의 도공량은 0.1g/m²가 된다. 연신 후로서, 열처리전의 연신나일론필름에 본 발명의 수지를 박막도공해도 된다.
- [0055] 상기 폴리아미드계 원료 중 어느 하나로부터 구성되는 미연신 원반에 대하여, 연신배율은, MD, 및 TD 각각 2.8~4.0배의 범위인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 3.0~3.4배의 범위이다. 연신배율이 2.8배 미만인 경우, 얻어진 ONy필름의 충격강도나 인장강도가 불충분하다. 또한 4.0배 이상인 경우, 연신에 의해 적절한 분자쇄의 변형이 발생하므로, 연신가공시에 파단이나 평크가 빈번하게 발생하여, 안정적으로 생산할 수 없다. 이축연신방식으로는, 예를 들어 튜블러방식이나 텐터방식에 의한 동시이축연신, 혹은 축차(逐次)이축연신을 들 수 있으나, 중형의 강도밸런스의 점에서, 튜블러법에 의한 동시이축연신이 바람직하다. 이와 같이 이축연신가공을 실시함으로써, 특히 강도물성이 비약적으로 향상되고, 냉간성형성이 우수한 ONy필름을 얻을 수 있다.
- [0056] 일반적으로, 본 발명의 폴리아미드필름은, 인쇄, 금속증착, 타필름과 라미네이트되므로, 도막 표면의 습윤지수는 40~52dyn/cm가 바람직하다. 본원의 수지도공에 의해 습윤지수가 커지므로, 도막형성 후에 코로나 처리 등으로 표면처리하지 않아도 된다.
- [0057] 얻어진 수지도공연신필름을 열롤방식 또는 텐터방식, 혹은 이들을 조합한 열처리설비에 임의의 시간 투입하고, 185~215℃, 특히 바람직하게는 190~210℃에서 열처리를 행함으로써, 본 발명의 ONy필름을 얻을 수 있다. 열처리온도가 215℃보다 높은 경우는, 보잉현상이 지나치게 커져서 폭방향으로의 이방성이 증가하거나, 또는 결정화

도가 지나치게 높아져서 강도물성이 저하된다. 한편, 열처리온도가 185℃보다 낮은 경우는, 필름의 열치수안정성이 크게 저하되므로, 라미네이트 가공시에 필름이 축소되기 쉬워지거나, 혹은 냉간성형 후, 히트씰하여 밀폐되는 공정에서 디라미네이션이 발생하기 쉬워지므로, 실용상 문제가 발생한다.

[0058] ONy필름의 두께는, 5~50 μm, 보다 바람직하게는 10~30 μm인 것이 바람직하다. 두께가 5 μm보다 작은 경우는, 라미네이트 포재의 내충격성이 낮아지고, 냉간성형성이 불충분해진다. 한편, 50 μm를 초과하면 형상유지의 강도는 향상되지만, 특히 파단방지나 성형성의 향상에 대한 효과는 작고, 체적에너지밀도를 저하시킬 뿐이다.

[0059] ONy필름의 4방향(0° (MD), 45°, 90° (TD), 135°)에 있어서의 일축인장파단강도, 및 50% 모듈러스값은, 일축인장시험(시료폭 15mm, 표점간거리 50mm, 인장속도 200mm/min)에 의해 얻어진 응력-변형곡선으로부터 구한다. 이 응력-변형곡선에 있어서, 4방향에 있어서의 인장파단강도는, 모두 240MPa 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 280MPa 이상이다. 이에 따라, 일반적으로 성형하기 어렵다고 여겨지는 성형깊이가 큰 금형형상의 경우에 있어서도, 냉간성형시에 ONy필름, 및 알루미늄박이 파단되기 어려워져, 안정적으로 우수한 성형성을 확보할 수 있다. 4방향 중, 어느 한방향이라도 인장파단강이 240MPa 미만인 경우, 냉간성형시에 ONy필름이 용이하게 파단하게 되고, 특히 고신도시의 인장강도가 요구되는 성형깊이가 큰 금형형상을 성형하는 경우에, 안정된 성형성이 얻어지지 않는다. 나아가, 응력-변형곡선에 있어서, 4방향에 있어서의 50% 모듈러스값은, 모두 120MPa 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 150MPa 이상이다. 이에 따라, 특히 성형깊이가 비교적 작은 금형형상을 성형하는 경우에 있어서, 안정된 성형성을 확보할 수 있다. 4방향 중, 어느 한방향이라도 50% 모듈러스값이 120MPa 이상 미만인 경우, 냉간성형시에 ONy필름이 용이하게 파단하게 되어, 안정된 성형성은 얻을 수 없다.

[0060] ONy필름의 170~210℃에 있어서의 열수축응력의 최대값은, MD, TD 모두, 5.0MPa 이하가 바람직하고, 성형 후, 히트씰 등의 2차가공시에 있어서도 안정된 품질을 유지할 수 있다. 열수축응력의 최대값이 MD, TD 중 어느 하나라도 5.0MPa보다 커지면, 기재의 열수축응력이 커지고, 특히 200℃ 전후의 열이 기재층에 가해지는 히트씰시나 ONy필름과 알루미늄박간에 인쇄층이 개재되는 경우에, 알루미늄박층과 기재층간에 용이하게 디라미네이션(박리)이 발생하므로 바람직하지 않다.

[0061] (라미네이트 포재의 구성)

[0062] 라미네이트 포재는, 상기한 ONy필름의 적어도 어느 일방의 면에, 1층 혹은 2층 이상 다른 기재를 적층하여 구성되어 있다. 구체적으로, 다른 기재로는, 높은 방습성을 부여하기 위한 순알루미늄박 또는 알루미늄-철계 합금의 연결재로 이루어진 알루미늄박층, 및 밀봉성이나 내약품성을 부여하기 위한 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 말레산변성 폴리프로필렌, 말레산변성 폴리에틸렌, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 아이오노머수지, 폴리염화비닐 등의 미연신필름으로 이루어진 히트씰층을 들 수 있다. 일반적으로, 알루미늄박층을 포함하는 라미네이트 포재는, 냉간성형시에 알루미늄박층의 파단이나 핀홀이 발생하기 쉬우므로 냉간성형에 적합하지 않다. 그러나 본 발명의 ONy필름을 포함하는 라미네이트 포재는, 우수한 성형성, 내충격성 및 내핀홀성을 가지므로, 냉간에서의 돌출성형이나 딥드로잉성형 등을 할 때에, 알루미늄층의 파단을 억제할 수 있다. 또한, 우수한 접착성을 가지므로, 200℃ 정도의 열이 가해진 경우나 고온고습도 조건에 있어서도 ONy필름과 알루미늄박간에서의 디라미네이션의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 본 발명의 ONy필름은 잉크와의 접착성도 우수한 점에서, 필요에 따라 ONy필름과 알루미늄박층간에 인쇄층을 마련해도 품질상 전혀 지장은 없다.

[0063] ONy필름을 포함하는 라미네이트기재의 총두께는 200 μm 이하인 것이 바람직하다. 두께가 200 μm를 초과하는 경우, 냉간성형에 의한 코너부의 성형이 곤란해지고, 샤프한 형상의 성형품을 얻지 못하는 경우가 있다.

[0064] 알루미늄박층의 두께는 20~100 μm인 것이 바람직하다. 이에 따라, 성형품의 형상을 양호하게 유지하는 것이 가능해지고, 또한 산소나 수분 등이 포재 내로 침입하는 것을 방지할 수 있다. 알루미늄박층의 두께가 20 μm 미만인 경우, 라미네이트 포재의 냉간성형시에 알루미늄박층의 파단이 발생하기 쉽고, 또한, 파단되지 않는 경우

에도 핀홀 등이 발생하기 쉬워지므로, 포재 중에 산소나 수분 등에 침입하는 경우가 있다. 한편, 알루미늄박층의 두께가 100 μm를 초과하는 경우, 냉간성형시의 파단이나 핀홀발생방지의 효과도 크게 개선되는 것이 아니고, 총두께가 두꺼워지는 것뿐이므로 바람직하지 않다.

[0065] 본 발명의 ONy필름을 포함하는 라미네이트 포재는, 돌출성형, 또는 딥드로잉성형 등의 냉간(상온)성형법에 의해 가공가능한 성능을 갖는 포재이며, 포재 총두께가 얇음에도 불구하고 강도가 크기 때문에, 샤프한 성형이 가능하고, 또한 성형시에 알루미늄박의 파단이나 핀홀의 발생을 방지한 라미네이트 포재이다.

[0066] 본 발명의 ONy필름을 포함하는 라미네이트 포재가 사용되는 분야, 및 용도로는, 특히 부식성이 높은 전해액을 사용하고, 또한 수분이나 산소의 침입을 극도로 꺼리는 리튬이차전지용 포재에 가장 적합하나, 그 이외의 경량화, 소형화를 필요로 하는 일차전지, 이차전지 등에 있어서도, 전지케이스로서 경량이고, 샤프한 형상의 성형성이 요구되는 경우에 사용가능하다. 또한 전지용 포재 이외로는, 히트셴성, 내약품성, 성형성 등이 우수하므로, 의약품, 화장품, 사진용 약품 기타 부식성이 강한 유기용제를 포함하는 내용물을 위한 용기용 재료로도 이용가능한 포재이다.

[0067] **실시예**

[0068] 이하에 실시예 및 비교예를 이용하여, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0069] 실시예 1

[0070] (도공제의 제조법)

[0071] 도공제A: Takeda Pharmaceutical Company Limited.제의 자기유화형 폴리우레탄 수지 "TAKELAC" W-6010에 Nagase Kasei Kogyo K.K.제의 수용성 폴리에폭시 화합물 "DENACOL" EX-521(폴리글리세롤폴리글리시딜에테르), Nissin Chemical Industry Co., Ltd.제의 "SUFYNOL 440", 및 Nissan Chemical Industries, Limited제의 콜로이드달실리카 "SNOWTEX" ST-C(평균입경 10~20nm)를 70/30/0.05/5의 배합비로 첨가하고, 물로 희석하였다.

[0072] (이축연신 나일론필름의 제조)

[0073] 나일론6 펠렛(상대점도 3.48)을 압출기 중, 255℃에서 용융혼련한 후, 용융물을 다이스로부터 원통상의 필름으로서 압출하고, 계속해서 물로 급랭하여 원반필름을 제작하였다. 이어서, 도 1에 나타낸 바와 같이, 원반의 양면에 미리 코로나 처리하여 습윤지수를 높인 후, 오프셋그라비아코트에 의해 도공제A를 고형분으로 0.3g/m² 양면 도공하여 건조하였다. 이 원반필름을 한쌍의 저속납롤(1)간에 삽입통과한 후, 중간에 공기를 압입하면서 히터(2), 및 히터(3)로 가열함과 함께, 연신종료점에 에어링(4)으로부터 에어를 분사함으로써, 튜블러법에 의한 MD, 및 TD동시이축 연신필름(5)을 얻었다. 연신배율은, MD가 3.0배, TD가 3.2배였다. 이어서, 이 연신필름(5)을 열롤식, 및 텐터식 열처리설비에 각각 투입하고, 210℃에서 열처리를 실시하여 양단을 트리밍 후 2매로 벌림으로써 편면에 수지도공된 ONy필름을 얻었다. 또한, ONy필름의 두께는 25 μm, 수지도공량은 0.03g/m²였다.

[0074] (ONy필름의 일축인장파단강도, 50% 모듈러스값 평가방법)

[0075] ONy필름의 일축인장파단강도, 50% 모듈러스값의 평가방법은, Orientec Co., Ltd.제 -Tensilon(RTC-1210-A)을 사용하고, 시료폭 15mm, 척간 100mm, 인장속도 200mm/min로 실시하였다. ONy필름(18)은, 23℃×50%의 환경하에서 2시간 조습 후, 0℃(MD)방향/45° 방향/90° (TD)방향/135° 방향의 4방향에 대하여 각각 측정을 행하였다. 얻어진 응력-변형곡선에 기초하여, 각 방향에서의 파단강도, 및 50% 모듈러스값을 구하였다.

[0076] (ONy필름의 열수축응력 평가방법)

[0077] ONy필름의 열수축응력은, SII NanoTechnology Inc.제-EXSTAR-TMA/SS6100을 사용하고, 시료폭 3mm, 척간 15mm, 30~245℃(승온속도: 10℃/min.)의 온도프로그램으로 측정하였다. ONy필름은, 23℃×50%의 환경하에서 2시간 조

습 후, 170~210℃에서 보여지는 최대열수축응력값을 MD, 및 TD 각각에 대하여 측정하였다.

[0078] (냉간성형성, 디라미네이션의 발생상황 평가방법)

[0079] ONy필름을 포함한 라미네이트 포재의 냉간성형성을 평가하였다. 구체적으로는, 우선 얻어진 ONy필름을 기재층으로 하고, 수지도공면을 알루미늄층으로 하여 알루미늄박(AA8079-0재, 두께 32 μ m), 및 미연신 폴리프로필렌필름 [PYLEN 필름 CT-P1128(상품명), Toyobo Co., Ltd.제, 두께 30 μ m] 을 각각 드라이라미네이트(드라이도포량 4.0g/m²)함으로써 라미네이트 포재를 얻었다. 또한, 드라이라미네이트용 접착제로는, Toyo-Morton, Ltd. TM-K55/Toyo-Morton, Ltd. CAT-10(배합비 100/8)을 이용하였다. 또한, 드라이라미네이트 후의 라미네이트 포재는, 60℃에서 72시간 에칭을 행하였다. 이와 같이 하여 얻어진 라미네이트 포재는, 23℃×50%의 환경하에서 2시간 조습 후, 압축용 금형(38mm×38mm)을 이용하여, 미연신 폴리프로필렌필름층으로부터 최대하중 10MPa로 냉간(상온)에서 성형하고, 핀홀이나 크랙 등의 결함이 발생하지 않는 최고성형깊이를 0.5mm 피치로 평가하였다. 상기 방법으로 냉간성형한 라미네이트 포재에 대하여, 오목부분 근방의 잉여부분을 200℃×0.2MPa×2sec.의 조건으로 히트씰하고, 씰 후의 나일론/알루미늄박간에서의 디라미네이션의 발생의 유무를 육안으로 확인하였다. 또한 시료를 고온고습하 조건 50℃×90%RH로 1주간 방치하고, 다시 디라미네이션이 발생하는지 여부를 육안으로 확인하였다.

[0080] 실시예 2

[0081] 실시예 1에 있어서, 연신필름을 열롤, 및 텐터식 열처리설비에 넣고, 195℃에서 열처리한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0082] 실시예 3

[0083] 도공제B: CHIRIKA. Co., Ltd.제의 수용성 메타크릴산메틸 공중합체 "Rikabond" SA-R615A(Tg 67℃)에 Nagase Kasei Kogyo K.K.제의 수용성 폴리에폭시 화합물 "DENACOL" EX-521(폴리글리세롤폴리글리시딜에테르) 및 Nippon Shokubai Co., Ltd.제의 진구실리카미립자 "Seahostar" KE-P30(평균입자경 0.3 μ m)을 75/25/0.5의 배합비로 첨가하고, 물로 희석하였다.

[0084] 실시예 1에 있어서, 도공제를 B로 한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0085] 실시예 4

[0086] 실시예 1에 있어서, ONy와 알루미늄박간에 인쇄층을 마련한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0087] 실시예 5

[0088] 실시예 1에 있어서, 연신필름을 열롤, 및 텐터식 열처리설비에 넣고, 195℃에서 열처리하고, 또한 ONy와 알루미늄박간에 인쇄층을 마련한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0089] 비교예 1

[0090] 실시예 1에 있어서, 원반에 코로나 처리 및 수지도공을 하지 않은 것 이외는 실시예 1과 동일하게 행하였다.

[0091] 비교예 2

[0092] 실시예 1에 있어서, 연신필름을 열롤, 및 텐터식 열처리설비에 넣고, 220℃에서 열처리한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 행하였다.

- [0093] 비교예 3
- [0094] 실시예 1에 있어서, 연신필름을 열롤, 및 텐터식 열처리설비에 넣고, 150℃에서 열처리한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 행하였다.
- [0095] 비교예 4
- [0096] 실시예 1에 있어서, ONy필름으로서 Toyobo Co., Ltd.제 이축연신 나일론필름(Harden필름 NAP4142, 두께 25 μm)을 사용한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 행하였다.
- [0097] 비교예 5
- [0098] 실시예 1에 있어서, 원반에 코로나 처리 및 수지도공을 하지 않고, 또한 ONy와 알루미늄박간에 인쇄층을 마련한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 행하였다.
- [0099] 표 1에 나타난 바와 같이, 폴리우레탄 수지 내지는 아크릴계 수지를 편면에 도공된 ONy필름에서 170~210℃에 있어서의 열수축응력의 최대값을 MD, TD 모두 5.0MPa 이하로, 또한 일축인장시험에 있어서의 4방향 전부의 과단강도를 240MPa 이상, 50% 모듈러스값을 120MPa 이상으로 조정한 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에 있어서는, 우수한 성형성의 확보와 디라미네이션의 억제를 양립할 수 있었다. 또한, 과단강도가 280MPa 이상, 50% 모듈러스값이 150MPa 이상인 실시예 2에 있어서는, 디라미네이션의 발생을 억제할 채로, 성형성을 더욱 향상시킬 수 있었다. 나아가 ONy필름과 알루미늄박간의 인쇄층의 유무에 관계없이, 모두 고온고습도하 조건에서 디라미네이션하는 일이 없었다. 한편, 수지도공을 하지 않은 비교예 1, 및 비교예 5는, 성형성은 양호했으나, 성형시 및/또는 고온고습도 조건에서 디라미네이션이 발생하였다. 수지도공된 비교예 2, 4는 성형시의 디라미네이션도 고온고습도하에서의 디라미네이션도 없었으나, 실시예 1~3과 비교했을 때 성형성이 부족했다. 또한 수지도공된 비교예 3은 성형성은 우수했으나, 170~210℃에 있어서의 열수축응력의 최대값이 MD, TD 모두, 혹은 MD, TD 모두 5.0MPa를 초과하고 있으며, 어떤 조건에 있어서도 디라미네이션의 발생이 보였다. 또한 4방향 중 어느 하나의 과단강도가 240MPa 이하, 50% 모듈러스값이 120MPa 이하인 경우는 성형성의 저하가 보였다. 따라서, 비교예 1~비교예 5는 모두 우수한 성형성의 확보와 디라미네이션의 억제를 양립할 수 없었다.

[표1]

	170~210℃에 있어서의 ONy필름의 열수축응력의 최대값(MPa)		ONY/AL간의 인쇄유무	과단강도 (Mpa)				모듈러스 (Mpa)				성형 후 200℃ 하트빌시 디라미네이션	성형성 (mm)	고습도 디라미네이션
	MD	TD		0° (MD)	45°	90° (TD)	135°	0° (MD)	45°	90° (TD)	135°			
실시예 1	2.5	2.7	있음	254	254	281	253	124	156	170	120	양호	5.5	양호
실시예 2	3.9	4.8	있음	280	300	320	312	156	152	189	182	양호	6.0	양호
실시예 3	3.0	3.1	있음	265	288	278	282	141	156	172	158	양호	3.5	양호
실시예 4	2.5	2.7	있음	254	254	281	253	134	158	170	126	양호	5.0	양호
실시예 5	3.9	4.8	있음	280	300	320	312	156	152	189	182	양호	5.5	양호
비교예 1	2.8	2.9	없음	258	254	283	280	125	158	171	147	양호	5.5	양호
비교예 2	2.9	2.1	없음	212	222	272	287	115	118	155	130	양호	4.5	양호
비교예 3	5.5	6.2	없음	322	342	334	340	206	192	222	210	양호	6.5	양호
비교예 4	2.1	4.6	없음	213	224	284	290	115	110	203	201	양호	4.5	양호
비교예 5	2.6	2.9	없음	258	254	289	280	135	158	171	147	양호	5.0	양호

- [0100]
- [0101] 산업상의 이용가능성
- [0102] 본 발명은 냉간성형용 포재, 특히 리튬이온 이차전지 등의 전지케이스용 포재의 주요기재로서 효과적으로 이용된다.
- [0103] 부호의 설명
- [0104] 1 도공장치

- [0105] 2 튜블러연신장치의 님플
- [0106] 3 튜블러연신장치의 예열히터
- [0107] 4 튜블러연신장치의 주열히터
- [0108] 5 튜블러연신장치의 냉각에어링
- [0109] 6 튜블러연신사의 필름

도면

도면1

