



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0008057  
 (43) 공개일자 2015년01월21일

- |  |   |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br><i>C08K 3/04</i> (2006.01) <i>C08K 7/06</i> (2006.01)<br><i>C08L 101/00</i> (2006.01) <i>C08L 23/04</i> (2006.01)<br><i>C08L 23/28</i> (2006.01) <i>H01M 4/96</i> (2006.01)<br><i>H01M 8/18</i> (2015.01) | (71) 출원인<br><b>리켄 테크노스 가부시키가이샤</b><br>일본 도쿄도 츠오쿠 니혼바시 혼쵸 3쵸메 11반 5<br>고             |
| (21) 출원번호 10-2014-7027328  | (72) 발명자<br><b>다카하시 도모히로</b><br>일본 도쿄도 츠오쿠 니혼바시 혼쵸 3쵸메 11반 5<br>고 리켄 테크노스 가부시키가이샤 내 |
| (22) 출원일자(국제) 2013년03월29일<br>심사청구일자 없음   | 스기모토 히데마사<br>일본 도쿄도 츠오쿠 니혼바시 혼쵸 3쵸메 11반 5<br>고 리켄 테크노스 가부시키가이샤 내                    |
| (85) 번역문제출일자 2014년09월29일   | (74) 대리인<br>김명신, 박지하, 박장규, 김민철, 원석희, 이동기  |
| (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/059640  |   |
| (87) 국제공개번호 WO 2013/153969<br>국제공개일자 2013년10월17일   |   |
| (30) 우선권주장<br>JP-P-2012-088593 2012년04월09일 일본(JP)  |   |

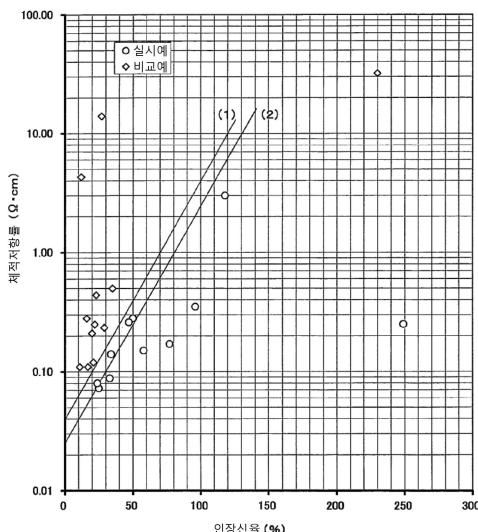
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **수지조성물**

**(57) 요 약**

본 발명은 도전성, 인장신율, 내절곡성 및 유연성이 우수하고, 레독스 플로우 전지 등에서의 전극에 또는 이의 피복보호에 적합한 도전성 수지 필름을 위한 수지조성물을 제공한다. 본 발명은 (A) 열가소성수지 100 질량부, (B) 카본나노튜브 1~60 질량부, 및 (C) 아세틸렌블랙 및 그레파이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종 1~100 질량부를 포함하는 수지조성물을 제공한다.

**대 표 도** - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (A) 열가소성수지 100 질량부,
- (B) 카본나노튜브 1~60 질량부, 및
- (C) 아세틸렌블랙 및 그래파이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종 1~100 질량부를 포함하는, 수지조성물.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
성분 (C)가 아세틸렌블랙인, 수지조성물.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
성분 (A)가 폴리에틸렌 및 염소화폴리에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 수지조성물.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
(D) 카본파이버 1~60 질량부를 추가로 포함하는, 수지조성물.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,  
레독스 플로우 전지의 전극용인, 수지조성물.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 수지조성물로 이루어진, 도전성 수지 필름.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서,  
JIS K 7194에 준거하여 측정한 체적저항율( $\rho$ )이  $10\Omega \cdot \text{cm}$  이하이고, 또한 상기 체적저항률( $\rho$ )과 JIS K 7127에 준거하여 측정한 인장신율(E)이 수학식 1을 만족하는, 도전성 수지 필름,  
(수학식 1)

$$\log \rho \leq 0.02E - 1.4$$

(여기에서,  $\rho$ 의 단위는  $\Omega \cdot \text{cm}$ 이고 E의 단위는 %임).

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 도전성 수지 필름을 위한 수지조성물에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 인장신율, 내절곡성이나 유연성이 우수한 도전성 수지 필름을 위한 수지조성물에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 최근, 석유 등의 화석연료나 원자력을 대신할 새로운 에너지원으로서, 태양광 발전, 풍력 발전 및 파력 발전 등

의 소위 재생 가능 에너지가 주목을 모으고 있다. 그러나, 이러한 재생 가능 에너지는 기후 등의 영향을 강하게 받으므로, 출력이 매우 불안정하다. 그 때문에, 이러한 에너지를 대량으로 전력망에 연결하기 위해서는, 예를 들면 대용량의 축전지를 병설하여 출력 변동의 평준화 등을 실시하는 것이 필요하다.

[0003] 대용량의 축전지 중 하나에 레독스 플로우 전지가 있다. 레독스 플로우 전지는 2종류의 이온 용액을 양이온 교환막으로 나누고, 양쪽의 용액에 설치한 전극 상에서 산화반응과 환원반응을 동시에 진행함으로써 충방전을 실시하는 것이다. 예를 들어, 바나듐의 황산 수용액을 양쪽 극에 사용하는 레독스 플로우 전지는, 충전 시에 플러스극에서 4가의 바나듐이 5가로 산화되고, 마이너스극에서 3가의 바나듐이 2가로 환원된다. 방전시에는 이 반대의 반응이 일어난다. 레독스 플로우 전지는 설비의 대형화가 용이하다는 장점을 갖는다. 또한, 실온에서 작동하고, 또한 연소성이나 폭발성을 갖는 물질을 사용하지 않고, 또한 그러한 물질의 발생도 없으므로 나트륨·유황 전지나 리튬이온 2차전지와 비교하여 안전성이 뛰어나다.

[0004] 레독스 플로우 전지의 전극은 황산수용액 등의 전해액 내에 침지되어 있고, 또한 거기에서 산화환원반응이 일어나므로, 높은 도전성 및 내약품성이 필요하여, 탄소섬유 집합체나 백금 도금이 전극으로서 사용되고 있다. 그러나, 탄소섬유 집합체는 통액성을 가지므로, 탄소섬유 집합체와 구리선과의 접속부에, 수송된 황산 수용액 등이 침범한다는 문제가 있었다. 또한, 백금 도금은 매우 좋은 도체이고, 내약품성도 우수하지만, 귀금속이고 고가라는 문제점이 있다.

[0005] 그래서, 케젠플랙(Ketjen Black) 등의 도전성 카본을 반죽해 넣은 도전성 수지 필름을 전극으로서 사용하거나 (예를 들면, 특히 문헌 1~4), 탄소 섬유 집합체 또는 동판 등의 전극을 전기 도전성 수지 필름으로 피복하는 것이 행해지고 있다. 그러나, 이러한 도전성 수지 필름은, 충분히 높은 도전성을 부여하기 위해 다량의 도전성 카본을 반죽해 넣는 경우 인장신율, 내절곡성 또는 유연성이 매우 불충분하여, 물리적인 힘으로 용이하게 파괴된다는 문제가 있다. 또한, 도전성 카본의 배합량을 적게 하여 인장신율, 내절곡성 및 유연성을 확보하면, 체적저항률이  $10\Omega \cdot \text{cm}$ 를 넘게 되며, 이러한 도전성 필름을 전극에 또는 그 피복에 사용한 레독스 플로우 전지는 내부저항이 커진다는 점에서 만족스러운 것은 아니다.

[0006] 또한 최근, 카본나노튜브가 도전성 카본으로서 주목받고 있어, 상기 문제를 해결할 수 있지 않을까라는 기대를 받고 있다(예를 들어, 특히 문헌 5 및 비특허문헌 1). 그러나, 카본나노튜브는 해섬(解纖)하기 어렵고, 따라서 수지에 분산되기가 매우 어렵다는 문제가 있다. 그 때문에, 충분히 높은 도전성을 얻기 위해서는, 케젠플랙과 마찬가지로, 다량의 카본나노튜브를 배합하지 않으면 안되고, 결국 도전성 수지 필름의 인장신율, 내절곡성이나 유연성이 실용적으로 불충분하다. 또한, 카본나노튜브의 해섬·분산상태를 좋게 하기 위해 해섬·분산 공정에 서의 전단 응력을 높이는 경우, 카본나노튜브가 파괴되어 결국 충분히 높은 도전성을 얻기 위해서는 다량으로 배합될 필요가 있다.

[0007] 또한, 카본블랙 또는 카본나노튜브를 프로필렌-올레핀 코폴리머 왁스와 혼합 하여 마스터배치(master batch)로 하고, 이를 유기폴리머와 혼합하여 얻어지는 조성물로 이루어진 도전성 필름이 제안되어 있다(예를 들면 특허문헌 6 및 7). 상기 마스터 배치는 카본블랙 또는 카본나노튜브의 고충전을 가능하게 하지만, 얻어지는 필름의 도전성을 충분하지 않다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평1-149370호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평4-259754호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평7-053813호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 제2001-015144호

(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 제2006-111870호

(특허문헌 0006) 일본 공표특허공보 제2012-507586호

(특허문헌 0007) 일본 공표특허공보 제2012-507587호

## 비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) 다카세 히로후미 저, 「카본나노튜브의 분산기술과 평가」, 성형가공 제18권 제9호 2006년, 제646~652 페이지

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 도전성을 갖고, 또한 인장신율, 내질곡성이나 유연성이 뛰어나고, 전해액 순환형 2차전지, 예를 들어, 레독스 플로우 전지, 아연·염소 전지 및 아연·브롬 전지 등에서의 전극에 또는 이의 피복 보호에 적합한 도전성 수지 필름을 위한 수지조성물을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 예의연구를 거듭한 결과, 열가소성 수지에 카본나노튜브와 아세틸렌블랙 및/또는 그래파이트를 첨가함으로써 상기 과제를 달성할 수 있는 것을 발견했다.

[0012] 즉, 본 발명은

[0013] (A) 열가소성수지 100 질량부;

[0014] (B) 카본나노튜브 1~60 질량부; 및

[0015] (C) 아세틸렌블랙 및 그래파이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종 1~100 질량부를 포함하는 수지조성물이다.

### 발명의 효과

[0016] 본 발명의 수지조성물로 이루어진 필름은 높은 도전성을 갖고, 또한 인장신율, 내질곡성 및 유연성이 우수하며, 따라서 전해액 순환형 이차전지, 예를 들어 레독스 플로우 전지, 아연·염소전지 및 아연·브롬 전지 등에서의 전극에 또는 이의 피복보호에 적합하게 사용할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 실시예 및 비교예의 필름의 체적저항률( $\rho$ )과 인장신율(E)과의 관계를 도시한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

#### (A) 열가소성 수지

[0018] 성분 (A)는 탄소필러인 성분(B)~(D)를 수용하고, 또한 얻어지는 필름에 인장신율, 내질곡성이나 유연성 등의 기계적 물성을 부여한다. 이와 같은 열가소성 수지로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리 4-메틸펜텐-1, 염소화 폴리에틸렌, 에틸렌· $\alpha$ -올레핀 공중합체, 에틸렌·아세트산 비닐 공중합체 및 에틸렌·아크릴산 에스테르 공중합체 등의 폴리올레핀계 수지; 폴리염화비닐 및 염화비닐·아세트산 비닐 공중합체 등의 폴리염화비닐계 수지; 나일론 11 및 나일론 12 등의 폴리아미드계 수지; 폴리우레탄계 수지; 비결정성, 저결정성 또는 결정성의 폴리에스테르계 수지; 아크릴로니트릴·부타디엔·스티렌 공중합체(ABS수지); 스티렌·공역(conjugated) 디엔 공중합체의 수소첨가물 등의 수첨 스티렌계 엘라스토머; 아크릴계 수지; 실리콘계 수지; 폴리염화비닐리덴계 수지; 클로로프렌계 수지 등을 들 수 있고, 이들의 1종 또는 2종 이상을 도전성 수지 필름의 사용목적에 따라서 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0020] 예를 들어, 얻어지는 도전성 수지 필름을, 바나듐의 황산수용액을 양쪽 극에 사용하는 레독스 플로우 전지의 전극에 또는 이의 피복에 사용하는 경우에는, 내황산수용액성이 필요하므로, 폴리에틸렌 및 염소화폴리에틸렌이 바람직하고, 염소 함유량 25~45 질량%의 염소화 폴리에틸렌이 보다 바람직하다. 캘린더 제막성(製膜性)을 고려하면, 염소 함유량 25~45 질량%의 결정성 염소화 폴리에틸렌이 가장 바람직하다. 또한, 결정성 염소화 폴리에틸렌이라는 것은, 티·에이·인스트루먼트·재팬 주식회사의 DSCQ1000형을 사용하여 190°C에서 5분간 유지하고, 10°C/분으로 -10°C까지 냉각하고, -10°C에서 5분간 유지하고, 10°C/분으로 190°C까지 온도 상승시키는 측정 프

로그램에서의 세컨드 용해곡선(최후의 온도상승과정에서 측정되는 용해곡선)에서 20J/g 이상의 용해열량( $\Delta H$ )을 나타내는 것을 말한다. 이와 같은 결정성 염소화 폴리에틸렌의 시판예로서는, 쇼와덴코가부시키가이샤의 「엘라스텐404B(상품명)」, 「엘라스텐303B(상품명)」 등을 들 수 있다.

#### (B) 카본나노튜브

카본나노튜브는 탄소에 의해 만들어지는 6원고리의 네트워크(그래핀시트, graphene sheet)가 단층 또는 다층의 동축관 형상으로 이루어진 직경 1~250nm 정도, 길이 0.1~250μm 정도의 섬유상 물질이고, 도전성 필러로서 도전성 수지 필름에 높은 도전성을 부여하는 작용을 하는 것이다. 따라서, 격자 결함이 적고, 카본나노튜브 자체의 도전성이 높은 것이 바람직하다. 또한, 부피비중(嵩比重)이 작은 것이 해설하기 쉬우므로 바람직하다.

이와 같은 카본나노튜브의 시판예로서는, 나노실S.A.사의 「나노실NC7000(상품명)」, 쇼와덴코가부시키가이샤의 「VGCF-X(상품명)」 등을 들 수 있다.

성분(B)의 배합량은, 성분(A) 100 질량부에 대해서 1~60 질량부, 바람직하게는 20~50 질량부이다. 상기 하한보다 적으면, 체적저항률이  $10\Omega \cdot \text{cm}$ 보다 높아지고, 너무 많으면 인장신율, 내결곡성 및 유연성이 불충분해지는 경우가 있다.

#### (C) 아세틸렌블랙 및 그레파이트

성분 (C)는 수지조성물의 제조(용융혼련)공정 및 제조공정에서 가공성을 유지하고, 또한 카본나노튜브(B) 및 (존재하는 경우) 카본파이버(D)의 해설·고분산화를 돋고, 그 결과 필름의 도전성을 높이고, 또한 인장신율 등의 기계적 특성을 양호하게 한다. 또한, 성분 (C)는 그 자체가 도전성을 가지므로, 성분 (C) 자체도 필름의 도전성을 높이는 작용을 한다.

아세틸렌블랙은 아세틸렌 가스의 열분해에 의해 제조되는 탄소미립자이고, 일부에 그레파이트화한 구조를 갖는 도전성 카본블랙이다. 아세틸렌블랙의 시판예로서는, 텐카가가쿠고교 가부시키가이샤의 「텐카블랙(상품명)」 등을 들 수 있다.

도전성 카본블랙으로서, 아세틸렌블랙 이외에, 케친블랙이 알려져 있다. 케친블랙은 높은 도전성을 갖지만, 아세틸렌블랙과 달리 중공헬 형상의 구조를 갖고 있으므로, 이를 열가소성 수지 및 카본나노튜브와 혼련하여 얹어지는 조성물은, 제막시에 용융 연성(延性)을 나타내지 않아, 제막할 수 없다.

그레파이트는 흑연이라고도 불리는데, 탄소로 이루어진 광물로 인상(鱗狀) 흑연 및 토상(土狀) 흑연 등의 천연 흑연 및 열분해 흑연 등의 인조 흑연을 포함한다. 본 발명에서는 그레파이트의 분쇄물이 사용된다. 분쇄물은 평균입자직경이 10μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5μm 이하이다. 입자직경이 너무 크면, 도전성 수지 필름에 구멍이 생기거나, 필름 표면에 볼록부를 생성하거나, 필름의 신장율이 작은 등의 결점을 발생시킨다. 상기 평균입자직경은 낫키소 가부시키가이샤의 레이저 회절·산란식 입자도 분석계 MT3200 II(상품명)을 사용하여 측정한 입자직경 분포곡선에서, 입자가 작은 쪽으로부터의 누적이 50 질량%가 되는 입자직경이다.

성분(C)의 배합량은 성분(A) 100 질량부에 대해서 1~100 질량부, 보다 바람직하게는 10~60 질량부, 보다 바람직하게는 20~50 질량부이다. 상기 하한보다 적으면, 체적저항률과 인장신율과의 밸런스가 저하되고, 하기 수학식 1을 만족할 수 없다. 너무 많으면 인장신율, 내결곡성 및 유연성이 불충분해지는 경우가 있다.

#### (D) 카본 파이버

카본 파이버는 유기섬유의 전구체(precursor)를 가열 탄소화 처리하여 얻어지는, 질량비로 90% 이상이 탄소로 구성되는 섬유이다. 본 발명에서의 성분 (D)는, 필름에 추가로 도전성을 부여하기 위해 첨가될 수 있는 임의성 분이다.

카본파이버는 그 섬유 배향 방향으로는 높은 도전성을 부여할 수 있지만, 섬유배향방향과 연직방향에서의 도전성은 낮고, 따라서 필름의 측정위치나 방향에 따라 도전성의 값이 크게 달라진다는 문제가 있다. 그러나, 놀랍게도 성분 (D)를 탄소성분 (B) 및 (C)와 함께 성분(A)에 넣으면, 상기 문제는 크게 개량되어 필름의 도전성을 높일 수 있다.

성분(D)로서는, 그 자체가 높은 도전성을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 수지조성물의 제조공정에서, 용융 혼련 하기 쉽도록 1~15mm 정도의 섬유길이로 재단된 것이 바람직하다. 이와 같은 카본파이버의 시판예로서는, 도례 가부시키가이샤의 카본파이버 「트레카카토파이버(상품명)」 등을 들 수 있다.

[0035] 성분 (D)의 배합량은 성분(A) 100 질량부에 대해서 1~60 질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~30 질량부이다. 상기 하한보다 적으면, 성분 (D)를 배합하는 효과가 얻어지지 않고, 너무 많으면 인장신율, 내절곡성 및 유연성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0036] 상기 수지조성물에는 공지의 첨가제, 예를 들어 활제(滑劑), 산화방지제, 노화방지제, 광안정제나 자외선 흡수제 등의 내후성 안정제, 열안정제, 동해(銅害)방지제, 이형제, 및 계면활성제 등의 첨가제를, 본 발명의 목적에 반하지 않는 한도에서 추가로 함유시킬 수 있다. 상기 첨가제의 배합량은 성분 (A) 100 질량부에 대해서 0.001~5 질량부 정도이다.

[0037] 또한, 성분 (B)~(D) 이외의 무기충전제를, 본 발명의 목적에 반하지 않는 한도에서, 추가로 함유시킬 수 있다. 상기 무기충전제로서는, 예를 들어 경질 탄산칼슘, 중질 탄산칼슘, 힘수 규산마그네슘 및 털크 등을 들 수 있다. 상기 무기충전제의 배합량은, (A) 열가소성 수지 100 질량부에 대해서 1~20 질량부 정도이다.

[0038] 본 발명의 수지조성물은 성분 (A)~(C) 및, 필요하면 성분 (D) 및 그 밖의 임의 성분을 임의의 용융혼련기를 사용하여 용융혼련함으로써 얻어진다. 용융혼련기로서는, 가압 니더(kneader) 및 믹서 등의 배치혼련기; 동방향 회전 2축 압출기, 이방향(異方向) 회전 2축 압출기 등의 압출혼련기; 및 캘린더를 혼련기 등을 들 수 있다. 이들을 임의로 조합하여 사용해도 좋다. 얻어진 수지조성물은 임의의 방법으로 펠렛화한 후, 예를 들어 캘린더 가공기를 사용하여, 또는 압출기와 T다이를 사용하여 제막할 수 있다. 펠렛화는 핫컷(hot cut), 스트랜드컷(strand cut) 및 언더워터컷(underwater cut) 등의 방법에 의해 실시할 수 있다. 또는 용융 혼련된 수지조성물 그대로를, 캘린더 가공기 또는 T 다이에 보내어 제막해도 좋다. 캘린더 가공기는 임의의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 직립형 3본롤, 직립형 4본롤, L형 4본롤, 역 L형 4본롤 및 Z형 롤 등을 들 수 있다. 압출기는 임의의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 단축 압출기, 동방향 회전 2축 압출기 및 이(異)방향 회전 2축 압출기 등을 들 수 있다. T 다이는 임의의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 매니폴드 다이(manifold die), 피시테일 다이(fish-tail die), 코트행거 다이(coat hanger die) 등을 들 수 있다.

[0039] 이렇게 하여 얻어진 도전성 수지 필름은, 그 내열성이나 내용제성(耐溶劑性)을 높이기 위해 공지의 방법, 예를 들어 전자선 조사에 의해 가교·경화해도 좋다.

[0040] 본 발명의 수지조성물로 이루어진 도전성 필름은, JIS K 7194에 준거하여 측정한 체적저항률( $\rho$ )이  $10\Omega \cdot \text{cm}$  이하이고, 또한 상기 체적저항률( $\rho$ )과 JIS K 7127에 준거하여 측정한 인장신율(E)이 수학식 1을 만족한다.

## 수학식 1

$$\log \rho \leq 0.02E - 1.4$$

[0041] 여기에서,  $\rho$ 의 단위는  $\Omega \cdot \text{cm}$ 이고, E의 단위는 %이다.

[0042] 일반적으로, 도전성 수지 필름을 레독스 플로우 전지 등에서의 전극에 또는 이의 피복에 사용하기 위해서는, 이 필름의 체적저항률이  $10\Omega \cdot \text{cm}$  이하인 것이 필요하다. 바람직하게는  $1.0\Omega \cdot \text{cm}$  이하이고, 보다 바람직하게는  $0.1\Omega \cdot \text{cm}$  이하이다. 체적저항률은 낮을수록 바람직하다.

[0043] 또한, 도전성 수지 필름으로 이루어진 전극 또는 도전성 수지 필름에 의한 전극의 피복이 물리적인 힘으로 용이하게 손상되지 않도록, 도전성 수지 필름은 인장신율, 내절곡성 및 유연성 등의 기계적 물성이 양호한 것도 필요하다. 따라서, 체적저항률이 작을수록, 또한 인장신율 등의 기계적 물성이 클수록, 공업적으로 실용성이 높고 유용한 도전성 필름이다.

[0044] 본 발명의 수지조성물로 이루어진 도전성 수지 필름은 체적저항률( $\rho$ )이  $10\Omega \cdot \text{cm}$  이하이고, 또한 상기 체적저항률( $\rho$ )과 인장신율(E)이 상기 수학식 1을 만족하므로 레독스 플로우 전지, 아연·염소전지 및 아연·브롬 전지 등에서의 전극에 또는 이의 피복보호에 적합하게 사용할 수 있다.

[0045] 상기 수학식 1을 만족하는 필름은, 체적저항률( $\rho$ )과 인장신율(E)과의 밸런스가 수학식 1을 만족하지 않는 필름 보다 양호한 것으로 나타났다. 도 1은 실시예(○으로 표시함)와 비교예(◇로 표시)의 필름의 체적저항률( $\rho$ )과 인장신율(E)과의 관계를 나타내는 편대수 그래프로, 종축이  $\rho$ 이고, 횡축이 E이다. 직선(1)은  $\log \rho = 0.02E - 1.4$ 를 나타내고, 직선(2)은  $\log \rho = 0.02E - 1.6$ 을 나타낸다. 필름의 체적저항률( $\rho$ )의 값이 작을수록, 또한 인장신율(E)의 값이 클수록, 레독스 플로우 전지 등에서의 전극으로서 바람직하므로, 도 1의 그래프에서 체적저항률

( $\rho$ )이 제로에 가까울수록, 또한 인장신율(E)이 제로로부터 우측 방향으로 떨어질수록, 양자의 밸런스가 양호하다고 할 수 있다. 도 1에 보이는 바와 같이, 실시예의 필름은 수학식 1을 만족하여, 즉 직선(1) 상이나 그보다 아래쪽에 풀롯되고, 이는 비교예의 필름보다 상기 밸런스가 양호한 것을 나타낸다. 상기 밸런스는 높을수록 바람직하고, 수학식 2를 만족하는 것이 보다 바람직하다.

## 수학식 2

$$\text{Log}\rho \leq 0.02E - 1.6$$

[0047] 또한, 본 명세서에서 체적저항률( $\rho$ ) 및 인장신율(E)은 이하의 방법에 의해 결정되는 값이다.

### (가) 체적저항률( $\rho$ )

[0048] JIS K 7194에 준거하여, 4탐침법(프로브법)에 의해 측정했다. 온도  $23\pm2^{\circ}\text{C}$  및 상대습도  $50\pm5\%$ 의 시험실에서 24시간 이상 상태조절을 실시한 필름을, 필름의 머신 방향으로  $80\text{mm} \times$ 필름의 폭방향으로  $50\text{mm}$ 의 크기로 잘라내어 시험편으로 했다. 가부시키가이샤 미츠비시가가쿠 아날리테크의 저항률계 「로레스타GPMCP-T610형(상품명)」을 사용하고, 일직선상에 등간격(탐침간격 5mm)으로 배열한 프로브를 사용하여, 1매의 시험편에 대해서 5개의 측정위치에서 측정했다. 이를 3매의 시험편에 대해서 실시하여, 합계 15개의 체적저항률을 값의 평균값을, 이 필름의 체적저항률( $\rho$ )로 했다. 필름 두께는 가부시키가이샤 오자키세이사쿠쇼의 다이얼시크니스케이지 「H-1A(상품명)」을 사용하여, JISK7194에 규정하는 시험편의 사이즈 측정에 따라 측정했다. 또한, 전기저항률 측정방법 및 그 이론에 대해서는, 가부시키가이샤 미츠비시가가쿠아날리테크의 홈페이지 (<http://www.mccat.co.jp/3seihin/genri/ghlup2.htm>) 등을 참조할 수 있다.

### (나) 인장신율(E)

[0049] JIS K 7127에 준거하여 측정했다. 온도  $23\pm2^{\circ}\text{C}$  및 상대습도  $50\pm5\%$ 의 시험실에서 24시간 이상 상태조절을 실시한 필름에 대해서, 가부시키가이샤 시마즈세이사쿠쇼의 인장시험기 「AUTOGRAPHAGS-1kNG(상품명)」를 사용하여 필름의 폭방향을 인장방향으로 하고, 시험편 타입 1호 덤벨, 척간의 초기거리 120mm, 표선간 거리 50mm, 인장속도 5mm/분의 조건으로 인장시험을 실시하여 파단시의 신장의 값을 구했다. 이 시험을 5개의 시험편에 대해서 실시하여, 이들의 평균값을 이 필름의 인장신율(E)로 했다. 필름 두께는 가부시키가이샤 오자키세이사쿠쇼의 다이얼시크니스케이지 「H-1A(상품명)」을 사용하여 시험편의 표선간에 대해서 측정하고(총 10군데), 이들의 평균값을 사용했다.

### 실시예

[0050] 이하, 본 발명은 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

### 실시예 1~11 및 비교예 1~14

[0051] 니혼롤세이조 가부시키가이샤의 5리터 인텐시브 믹서를 사용하여, 표 1에 나타내는 배합물을 용융 혼련했다. 이 때 배출온도는  $190^{\circ}\text{C}$ 로 했다. 계속해서, 니혼롤세이조 가부시키가이샤의 롤 직경 200mm, 롤 폭 700mm의 역 L자 4본 캘린더를 사용하여, 두께 300μm의 필름을 얻었다(롤 온도는 제1 롤/제2 롤/제3 롤/제4 롤의 순으로  $205^{\circ}\text{C}/205^{\circ}\text{C}/185^{\circ}\text{C}/175^{\circ}\text{C}$ , 인취속도(引取速度, pulling speed) 5m/분). 얻어진 필름에 대해서, 체적저항률( $\rho$ ) 및 인장신율(E)을 결정하고, 또한 상기 방법에 따라서 내절곡성 및 유연성의 시험을 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

### (다) 내절곡성

[0052] 온도  $23\pm2^{\circ}\text{C}$  및 상대습도  $50\pm5\%$ 의 시험실에서 24시간 이상 상태조절을 실시한 필름으로부터, 필름의 머신 방향을 인장방향이 되도록 JIS K 7127의 시험편 타입 1B의 시험편을 편평하고, 시험편의 양단의 척 부의 전체가 겹치도록  $180^{\circ}$  절곡했다가, 절곡 위치를 손가락으로 훑은 후 꿰웠다. 다음에 이를 반대측으로, 동일하게  $180^{\circ}$  절곡했다가 절곡 위치를 손가락으로 훑은 후 꿰웠다. 이와 같이 동일한 절곡위치에서, 절곡했다 편 후, 반대측으로 절곡했다 꿰는 조작을 1세트로 하는 조작을 반복하여, 이하의 기준으로 판단했다.

[0053] ○: 6세트 후에도 필름은 파단되지 않았다.

- [0060]  $\triangle$ : 2~6 세트후에 필름이 파단되었다.
- [0061]  $\times$ : 1세트 후에 필름이 파단되었다.
- [0062] (라) 유연성
- [0063] 상기 (나)의 인장시험에서 얻은 응력변형곡선을 사용하여, 5% 신장 시의 모듈러스값을 유연성 지표로서 산출했다. 이 값이 작은 쪽이, 유연성이 높은 것을 나타낸다.
- [0064] 사용한 재료는 이하와 같다.
- [0065] 성분(A)
- [0066] (A-1) 쇼와덴코가부시키가이샤의 염소화 폴리에틸렌 「엘라스렌 404B(상품명)」, 염소함유량 40 질량%, 용융지수(melt flow rate)(180°C, 211.8N) 25g/10분, 용해열량 29J/g
- [0067] (A-2) 쇼와덴코가부시키가이샤의 염소화 폴리에틸렌 「엘라스렌 303B(상품명)」, 염소함유량 32 질량%, 용융지수(180°C, 211.8N) 25g/10분, 용해열량 50J/g
- [0068] (A-3) 다우 캐미칼사의 저밀도 폴리에틸렌 「D9100.00(상품명)」, 용융지수(190°C, 21.18N) 1g/10분, 밀도 877 kg/m<sup>3</sup>
- [0069] 성분(B)
- [0070] (B-1) 나노시일 S.A.사의 다층카본나노튜브 「나노시일 NC7000(상품명)」, 평균직경 9.5nm, 평균길이 1.5μm, 부피비중 0.043g/cm<sup>3</sup>, 순도 90질량%
- [0071] (B-2) 쇼와덴코가부시키가이샤의 다층 카본나노튜브 「VGCF-X(상품명)」, 평균직경 15nm, 평균길이 3μm, 부피비중 0.08g/cm<sup>3</sup>, 순도 93질량%
- [0072] (B-3) 아르케마사의 다층 카본나노튜브 「C100(상품명)」, 평균직경 12nm, 평균길이 1μm, 부피비중 0.1g/cm<sup>3</sup>, 순도 90질량%
- [0073] 성분(C)
- [0074] (C-1) 덴키가가쿠고교 가부시키가이샤의 아세틸렌블랙 「덴카블랙 입자형상(상품명)」, 1차 입자의 평균입자직경 35nm(전자현미경(TEM) 관찰에 의해 측정), 비표면적 69m<sup>2</sup>/g
- [0075] (C-2) 이토고쿠엔고교 가부시키가이샤의 천연흑연 분쇄물 「Z-5F(상품명)」, 인편형상, 평균입자직경 4μm
- [0076] 비교성분(C)
- [0077] (C-3) 라이온 가부시키가이샤의 케친블랙 「KJ300(상품명)」
- [0078] 성분(D)
- [0079] (D-1) 도례가부시키가이샤의 카본파이버 「도례카컷트파이버 T008A-006(상품명)」, 절단 길이 6mm, 섬유직경 7 μm
- [0080] 입의성분
- [0081] 닛토가세이고교 가부시키가이샤의 염소화 폴리에틸렌용 안정제 「STANN JF-95B(상품명)」

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11
(A)	(A-1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(A-2)										
	(A-3)										
(B)	(B-1)	40	40	25	10	25	25	40	40	40	30
	(B-2)										
	(B-3)										
(C)	(C-1)	40	20	40	40	40	40	40	40	25	60
	(C-2)										
비교 (C)	(C-3)										
(D)	(D-1)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
임의성분	인장재	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
평가결과	체적저항률 $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	0.072	0.088	0.15	3.0	0.17	0.28	0.080	0.26	0.25	0.14
인장신율 $E$ (%)	25	33	58	118	77	50	24	47	249	34	96
$\log \rho$	-1.14	-1.06	-0.82	0.48	-0.77	-0.55	-1.10	-0.59	-0.60	-0.85	-0.46
$(0.02E-1.4)$ 의 값	-0.90	-0.74	-0.24	0.96	0.14	-0.40	-0.92	-0.46	3.58	-0.72	0.52
$(0.02E-1.6)$ 의 값	-1.10	-0.94	-0.44	0.76	-0.06	-0.60	-1.12	-0.66	3.38	-0.92	0.32
내절곡성	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
5%모듈러스(MPa)	14.9	12.7	9.7	7.1	9.9	7.2	15.0	10.1	5.2	10.9	4.7

표 2

		비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8	비교예9	비교예10	비교예11	비교예12	비교예13	비교예14
(A)	(A-1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(A)	(A-2)														
(A)	(A-3)														
(B)	(B-1)	120	60	40	35	40	40	35	20				40	40	
(B)	(B-2)														
(B)	(B-3)														
(C)	(C-1)														
(C)	(C-2)														
(C)	(C-3)														
(D)	(D-1)														
의미성분		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
연장률		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
부기결과															
체적저항률 $\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )		0.11	0.12	0.25	0.44	32	0.21	0.11	0.24	0.50	14	4.3	0.28	제막불가	제막불가
인장신율 $E$ (%)		11	21	22	44	32	20	17	29	35	27	12	16		
$\log \rho$		-0.96	-0.96	-0.92	-0.60	-0.36	1.51	-0.68	-0.96	-0.63	-0.30	1.15	0.63	-0.55	
$(0.02E-1.4)$ 의 값		-1.18	-0.98	-0.96	-0.94	3.20	-1.00	-1.06	-0.82	-0.70	-0.66	-1.16	-1.08		
$(0.02E-1.6)$ 의 값		-1.38	-1.18	-1.16	-1.14	3.00	-1.20	-1.26	-1.02	-0.90	-1.06	-1.36	-1.28		
내절곡성		x	O	O	O	△	x	△	○	○	x	x			
5%모듈러스 (MPa)		11.8	5.8	3.2	2.8	3.8	10.3	13.8	8.8	6.3	7.1	9.5	19.5		

[0083]

[0084]

실시예 1~11의 필름은 수학식 1을 만족하고, 낮은 체적저항률과 높은 인장신율, 내절곡성 및 유연성을 갖는다. 한편, 비교예 1~12의 필름은 수학식 1을 만족하지 않고, 인장신율, 내절곡성, 유연성 중 어느 것이 불충분하거나, 또는 도전성이 떨어진다. 성분 (C) 대신 케谶블랙을 사용한 비교예 13 및 14에서는, 수지조성물이 제막시에 용융 연성을 전혀 나타내지 않아, 필름을 얻을 수 없었다.

[0085]

또한, 실시예 9의 필름에 대해서는, 인장시험 후의 체적저항률( $\rho$ )도 측정했다. 필름의 폭방향을 길이방향으로 하여 100mm × 25mm의 크기로 잘라낸 필름을 시험편으로 하고, 그 중심점(양대각선의 교점)에 매직으로 표시하고, 인장속도 5mm/분의 조건으로, 척 간의 초기거리 50mm가 100mm가 될 때까지 인장한 후, 상기 마크위치 1 지점을 측정위치로 한 이외에는, 상기 (가)와 동일하게 하여 인장시험 후의 체적저항률( $\rho$ )을 측정했다. 인장시험 전

의 체적저항률이  $2.5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 것이 비하여, 인장시험 후는  $3.6 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 즉, 100%의 인장변형을 해도, 체적저항률의 저하는 1 자리였다. 이는 본 발명의 수지조성물로 이루어진 도전성 수지 필름은, 변형에 의한 도전성의 변화가 매우 작은 것을 나타낸다.

## 도면

### 도면1

