



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월30일
(11) 등록번호 10-2128297
(24) 등록일자 2020년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) B32B 15/09 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)
B65D 65/02 (2006.01) H01M 2/02 (2015.01)

(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
B32B 15/09 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7003193
(22) 출원일자(국제) 2013년10월16일
심사청구일자 2018년07월03일
(85) 번역문제출일자 2015년02월05일
(65) 공개번호 10-2015-0081245
(43) 공개일자 2015년07월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/078034
(87) 국제공개번호 WO 2014/069236
국제공개일자 2014년05월08일

(30) 우선권주장
JP-P-2012-239838 2012년10월31일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌
JP2011204674 A*
JP2003311903 A
JP평성10284340 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1

(72) 발명자
마나베 이사오
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1초메 1방 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쥬 나이
시오미 아츠시
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1초메 1방 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쥬 나이
타카하시 코조
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1초메 1방 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쥬 나이

(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 폴리에스테르 필름, 상기 필름을 사용한 적층체, 및 상기 적층체와 실란트층을 포함하는 구성체

(57) 요약

(과제) 전지 외장용, 의약 포장용으로서 금속박과의 성형성 추종성, 성형 후의 내휨성이 우수하며, 또한 외장 필름과 금속박 사이의 디라미네이트를 억제할 수 있는 적층체를 제공하는 것.

(해결 수단) 최표면 A측의 최대 표면 높이(SRmaxA)가 1500nm 이상 7000nm 이하, 최표면 B측의 최대 표면 높이(SRmaxB)가 5nm 이상 7000nm 미만이며, 또한 SRmaxA와 SRmaxB가 하기 식(1)을 만족시키는 폴리에스테르 필름으로서, 25℃에 있어서의 길이 방향 및 폭 방향의 과단점 강도가 모두 200MPa 이상 330MPa 이하인 폴리에스테르 필름.

$$SRmaxA > SRmaxB \cdots (1)$$

(52) CPC특허분류

B32B 27/08 (2013.01)
B32B 27/36 (2013.01)
B65D 65/02 (2013.01)
H01M 2/0287 (2013.01)
C08J 2367/02 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2012-239839 2012년10월31일 일본(JP)
JP-P-2013-092160 2013년04월25일 일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

최표면 A층의 최대 표면 높이(SRmaxA)가 1500nm 이상 7000nm 이하, 최표면 B층의 최대 표면 높이(SRmaxB)가 5nm 이상 7000nm 미만이며, 또한 SRmaxA와 SRmaxB가 하기 식을 만족시키는 폴리에스테르 필름으로서,

상기 폴리에스테르 필름은 평균 입경 4 μ m 이상 10 μ m 이하의 입자를 함유하고, 상기 폴리에스테르 필름 중 입자 함유량이 0.10질량%~4.0질량%이며, 25℃에 있어서의 길이 방향 및 폭 방향의 파단점 강도가 모두 200MPa 이상 330MPa 이하이며, 60% 신장시의 변형 방향과 직행하는 방향의 필름 폭 수축률이 25% 이상 40% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

$$SR_{maxA} > SR_{maxB} \cdots (1)$$

청구항 2

제 1 항에 있어서,

필름의 내부 헤이즈가 10% 이상 70% 이하, 표면 헤이즈가 2% 이상 20% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

두께가 15 μ m 이상 40 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

글리콜 단위의 95몰% 이상이 에틸렌글리콜 유래의 구조 단위이며, 또한 디카르복실산 단위의 95몰% 이상이 테레프탈산 유래의 구조 단위인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

글리콜 단위의 95몰% 이상이 1,4-부탄디올 유래의 구조 단위이며, 또한 디카르복실산 단위의 95몰% 이상이 테레프탈산 유래의 구조 단위인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

폴리에스테르 A층과 폴리에스테르 B층을 갖는 적층 필름으로서, 폴리에스테르 B층의 함유 입자 농도가 폴리에스테르 A층보다 낮은 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

전지 외장용에 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

의약 포장용에 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.

청구항 10

두께가 10 μ m 이상 100 μ m 이하인 금속박(A)의 적어도 한 쪽에 최외층으로서 제 1 항에 기재된 폴리에스테르 필름이 형성되어서 이루어지는 적층체로서,

적어도 한 방향의 25℃에 있어서의 파단 신도가 20% 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 11

제 10 항에 기재된 적층체에 실란트층이 더 형성된 폴리에스테르 필름/금속박/실란트층의 순서가 되도록 배치된 구성체로서,

2% 신장시 개구부 길이가 40mm 이상, 100mm 이하인 것을 특징으로 하는 구성체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전지 외장용 폴리에스테르 필름, 의약 포장용 폴리에스테르 필름, 상기 필름을 사용한 적층체, 및 상기 적층체와 실란트층을 포함하는 구성체에 관한 것이며, 특히 전지 외장용, 의약 포장용에 적합하게 사용할 수 있는 폴리에스테르 필름, 적층체 및 구성체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 전지란 리튬 2차 전지라고도 칭해지고, 액상, 겔상 고분자, 고체 고분자, 폴리머 전해질 등을 갖고, 리튬 이온의 이동에 의해 전류를 발생시키는 전지로서, 정극·부극 활성 물질이 고분자로 이루어지는 것을 포함하는 것이다. 리튬 2차 전지의 구성으로서는 정극 집전재(알루미늄, 니켈)/정극 활성 물질층(금속 산화물, 카본 블랙, 금속 황화물, 전해액, 폴리아크릴로니트릴 등의 고분자 정극 재료)/전해질층(프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 탄산 디메틸, 에틸렌메틸카보네이트 등의 카보네이트계 전해액, 리튬염으로 이루어지는 무기 고체 전해질, 겔 전해질)/부극 활성 물질층(리튬 금속, 합금, 카본, 전해액, 폴리아크릴로니트릴 등의 고분자 부극 재료)/부극 집전재(구리, 니켈, 스테인리스) 및 그들을 포장하는 외장체로 이루어진다. 최근에는 리튬 전지는 그 높은 체적 효율, 중량 효율로부터 다방면에 걸쳐서 사용되고 있고, PC, 휴대 단말 장치(휴대 전화, PDA 등), 비디오 카메라, 전기 자동차, 에너지 저장용 축전지, 로봇, 위성 등에 소형 대용량 전원으로서 사용되고 있다.

[0003] 리튬 전지의 외장체로서는 금속을 프레스 가공하여 원통상 또는 직방체상으로 용기화한 금속제 캔 또는 최외층/알루미늄/실란트층으로 구성되는 다층 필름을 주머니 형상으로 한 것이 사용되고 있다. 그러나, 금속제 캔에 있어서는 용기 외벽이 강직하기 때문에 전지 자체의 형상이 결정되어 버리고, 하드웨어층을 전지에 맞춰서 설계하기 때문에 상기 전지를 사용하는 하드웨어의 치수가 전지에 의해 결정되어 버리는 등 디자인에 제약이 생겨 버린다는 문제가 있기 때문에 다층 필름으로 이루어지는 주머니 형상의 외장체가 선호되도록 되었다. 리튬 전지의 외장체로서 요구되는 물성·기능으로서는 방습성, 내내용물성(내용물로서 사용하는 전해액 등의 화합물에 대한 내성, 즉 내용물에 대한 안정성), 성형성 등이지만 이들을 만족하는 필름 소재로서 현재 사용되고 있는 것으로서는, 예를 들면 폴리아미드 필름 등이 사용되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 그러나, 폴리아미드 필름은 방습성, 내용물에 대한 안정성이 충분하지 않고, 가공시에 내용물이 부착되었을 때에 폴리아미드 필름이 열화되어 버리는 경우가 있어 개선이 요구되고 있었다. 또한, 폴리에스테르 필름을 사용한 검토도 행해지고 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조). 그러나, 제안되어 있는 폴리에스테르 필름은 성형성이 반드시 충분하지 않아 심교 성형으로의 대응은 어려웠다. 또한, 심교 성형성을 향상시킨 폴리에스테르 필름도 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 3 참조).

[0004] 또한, 의약 포장에 대해서도 내용물의 열화를 방지하기 위해서 알루미늄을 비롯한 금속박을 갖는 포장 형태의 요구가 높아지고 있고, 내용물의 형상에 맞춰서 금속박의 성형성 향상이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2006-236938호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2004-362953호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 2011-204674호 공보

발명의 내용

- [0006] 상기 폴리에스테르 필름은 심교 성형성은 개량되어 있지만, 금속박과 접합한 적층체를 성형한 후에 성형체가 폴리에스테르 필름측으로 휘다는 과제, 폴리에스테르 필름과 금속박 사이에 디라미네이션이 발생한다는 과제를 동시에 해결하는 것에 도달하고 있지 않다. 본 발명의 폴리에스테르 필름은 양쪽 표면의 최대 표면 높이를 특정 범위로 함으로써 성형 후의 성형체의 주름 억제 및 내휩성이 우수할 뿐만 아니라 금속박과 폴리에스테르면의 디라미네이션을 억제할 수 있다.
- [0007] 상기 과제를 해결하기 위해서 본 발명에서는 이하의 구성으로 한다.
- [0008] (1) 최표면 A측의 최대 표면 높이(SRmaxA)가 1500nm 이상 7000nm 이하, 최표면 B측의 최대 표면 높이(SRmaxB)가 5nm 이상 7000nm 미만이며, 또한 SRmaxA와 SRmaxB가 하기 식을 만족시키는 폴리에스테르 필름으로서, 25℃에 있어서의 길이 방향 및 폭 방향의 파단점 강도가 모두 200MPa 이상 330MPa 이하인 폴리에스테르 필름.
- [0009] $SR_{maxA} > SR_{maxB} \cdots (1)$
- [0010] (2) (1)에 있어서, 필름의 내부 헤이즈가 10% 이상 70% 이하, 표면 헤이즈가 2% 이상 20% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.
- [0011] (3) (1) 또는 (2)에 있어서, 60% 신장시의 변형 방향과 직행하는 방향의 필름폭 수축률이 25% 이상 40% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.
- [0012] (4) (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 두께가 15 μ m 이상 40 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.
- [0013] (5) (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 글리콜 단위의 95몰% 이상이 에틸렌글리콜 유래의 구조 단위이며, 또한 디카르복실산 단위의 95몰% 이상이 테레프탈산 유래의 구조 단위인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.
- [0014] (6) (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 글리콜 단위의 95몰% 이상이 1,4-부탄디올 유래의 구조 단위이며, 또한 디카르복실산 단위의 95몰% 이상이 테레프탈산 유래의 구조 단위인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.
- [0015] (7) (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 폴리에스테르 A층과 폴리에스테르 B층을 갖는 적층 필름으로서, 폴리에스테르 B층의 함유 입자 농도가 폴리에스테르 A층보다 낮은 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.
- [0016] (8) (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 전지 외장용에 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.
- [0017] (9) (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 의약 포장용에 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 필름.
- [0018] (10) 두께가 10 μ m 이상 100 μ m 이하인 금속박(A)의 적어도 한 측에 최외층으로서 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 기재된 폴리에스테르 필름이 형성되어서 이루어지는 적층체로서, 적어도 한 방향의 25℃에 있어서의 파단 신도가 20% 이상인 것을 특징으로 하는 적층체.
- [0019] (11) (10)에 기재된 적층체에 실란트층이 더 형성된 폴리에스테르 필름/금속박/실란트층의 순서가 되도록 배치된 구성체로서, 2% 신장시 개구부 길이가 40mm 이상, 100mm 이하인 것을 특징으로 하는 구성체.

[0020] (발명의 효과)

[0021] 본 발명의 폴리에스테르 필름은 양쪽 표면의 최대 표면 높이를 특정 범위로 함으로써 성형 후의 성형체의 주름 억제 및 내휩성이 우수할뿐만 아니라 금속박과 폴리에스테르면의 디라미네이션을 억제하고, 또한 25℃에 있어서의 파단점 강도가 높기 때문에 금속박을 적층한 적층체의 성형 추종성이 양호하며, 고용량화 대응의 전지 외장용 구성체, 여러 가지 형상에 대응 가능한 의약 포장용 구성체에 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 성형 추종성의 평가에 있어서 성형된 구성체를 바로 위로부터 본 도면이다. (a), (a)' 및 (b)-(m)은 각

각 성형된 구성체에 있어서의 위치를 나타낸다. (a), (a)': 구성체의 가장자리로부터 10mm와 50mm 떨어진 도 1에 나타내는 개소에 위치한다. (b), (c), (d), (e): 성형된 구성체의 블록부 내에 위치하고, 각각 블록부의 단부로부터 내측 5mm에 위치한다. (f), (g), (h), (i) (j), (k), (l), (m): 각각 (b), (c), (d), (e)로부터 좌우상하 15mm 떨어진 개소에 위치한다.

도 2는 직사각형상 옹형, 직사각형상 자형으로 이루어지는 구금을 측면으로부터 본 개략도이다.

도 3은 2% 신장시 개구부 길이의 측정에 사용하는 샘플의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 폴리에스테르 필름은 내힘성과 성형 후의 주름을 억제시키기 위해서 최표면 A측의 최대 표면 높이(SRmaxA)를 1500nm 이상 7000nm 이하로 할 필요가 있다. 최표면 A측의 최대 표면 높이가 1500nm 미만이면 금속박을 적층한 후의 냉간 프레스 등의 성형시에 금형과 필름의 마찰 저항이 커지고, 필름의 국부 변형을 초래함으로써 휘어짐이 커진다. 또한, 7000nm를 초과하면 금형과의 마찰 저항이 지나치게 작아져 성형 후의 성형체에 주름이 생긴다. 최표면 A측의 최대 표면 높이(SRmax)를 상기 범위로 함으로써 성형체에 주름이 생기는 일 없이 휘어짐을 억제시킬 수 있다. 바람직하게는 1800nm 이상 7000nm 이하, 더욱 바람직하게는 2000nm 이상 7000nm 이하, 가장 바람직하게는 5000nm 이상 7000nm 이하이다.

[0024] 상기 폴리에스테르 필름 최표면 A측의 최대 표면 높이를 상기 범위로 하는 방법은 특정되지 않지만, 예를 들면 평균 입경 0.005 μ m 이상 10 μ m 이하의 무기 입자 및/또는 유기 입자를 0.05질량% 이상 함유하는 층을 갖는 것이 바람직하고, 최대 표면 높이 7000nm 이하로 하기 위해서 3질량% 이하 함유하는 층을 갖는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상 2질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.2질량% 이상 1.5질량% 이하, 가장 바람직하게는 0.4질량% 이상 1.0질량% 이하이다. 상기한 비교적 대입경의 입자를 특정 농도 함유하는 층을 가짐으로써 최표면 A측의 최대 표면 높이(SRmaxA)를 1500nm 이상 7000nm 이하로 제어하는 것이 가능해진다. 단, 입자를 지나치게 첨가하면 적층체의 파단 신도를 저하시키는 경우나 필름의 파단 강도를 저하시키는 경우가 있다. 필름의 파단 강도를 고려하면 필름 중의 입자 농도는 0.2질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 최표면 A측의 최대 표면 높이를 본 발명의 범위로서 필름 중의 입자 농도를 최소한으로 하는 것에는 입자 미첨가층의 표층에 입자 첨가층을 적층한 입자 첨가층/미첨가층/입자 첨가층 등의 적층 구성으로 하면 좋다. 또한, 성형시의 주름을 최대한 억제하고, 입자 첨가 농도를 최소한으로 하는 것에는 입자 저농도층/입자 고농도층/입자 저농도층 등의 적층 구성으로 하면 좋다. 여기에서 입자 저농도란 제막시의 필름 권취시 주름 등의 문제없이 권취되는 범위의 농도이다. 이 때문에, 본 발명을 저해하지 않는 범위에서 입자를 첨가시키는 것이 중요하다.

[0025] 또한, 본 발명에 있어서 입자로서 평균 1차 입경으로서 0.005 μ m 이상의 것을 사용한다. 여기에서 말하는 입경이란 수 평균 입경을 나타내고, 필름의 단면 내에 있어서 관찰되는 입자 지름을 의미한다. 형상이 진원(眞圓)이 아닐 경우에는 같은 면적의 진원으로 변환된 값을 입자 지름으로 한다. 여기에서 수 평균 입경(Dn)은 다음의 (1)~(4)의 순서에 의해 구할 수 있다.

[0026] (1) 우선, 마이크로톱을 사용하여 필름 단면을 두께 방향으로 관통하는 일 없이 절단하고, 주사형 전자 현미경을 사용하여 임의의 3개소를 10000배로 확대해서 관찰 화상을 얻는다. 이때, 절단은 필름 TD 방향(가로 방향)과 평행 방향이 되도록 행한다.

[0027] (2) 이어서, 상기 화상 중의 단면 내에 관찰되는 각 입자에 대해서 그 단면적(S)을 구하고, 다음 식으로 입경(d)을 구한다.

[0028]
$$d=2 \times (S / \pi)^{1/2}$$

[0029] (3) 얻어진 입경(d)과, 수지 입자의 개수(n)를 사용하여 다음 식에 의해 Dn을 구한다.

[0030]
$$Dn = \Sigma d / n$$

[0031] 단, Σd 는 관찰면 내에 있어서의 입자의 입경의 총합, n은 관찰면 내의 입자의 총수.

[0032] (4) 상기 (1)~(3)을 5개소 장소를 바꿔서 실시하고, 그 평균값을 입자의 수 평균 입경으로 한다. 또한, 관찰점 1개소에 대하여 2500 μ m² 이상의 영역에서 상기 평가를 실시한다.

[0033] 무기 입자로서는, 예를 들면 습식 및 건식 실리카, 콜로이드 실리카, 금, 은, 구리, 백금, 팔라듐, 레늄, 바나듐, 오스뮴, 코발트, 철, 아연, 루테튬, 프라세오디뮴, 크롬, 니켈, 알루미늄, 주석, 아연, 티탄, 탄탈, 지르코

납, 안티몬, 인듐, 이트륨, 란타넘 등의 금속, 산화 아연, 산화 티탄, 산화 세슘, 산화 안티몬, 산화 주석, 인듐·주석 산화물, 산화 이트륨, 산화 란타넘, 산화 지르코늄, 산화 알루미늄, 산화 규소 등의 금속 산화물, 불화 리튬, 불화 마그네슘, 불화 알루미늄, 빙정석 등의 금속 불화물, 인산 칼슘 등의 금속 인산염, 탄산 칼슘 등의 탄산염, 황산 바륨 등의 황산염, 스테아르산 바륨, 스테아르산 리튬, 스테아르산 스테아르산 칼슘, 스테아르산 마그네슘, 스테아르산 아연 등의 금속 비누, 기타 아세트산 나트륨, 아세트산 마그네슘, 몬탄산 나트륨, 텔크, 카올린, 마이카, 카본, 폴러렌, 카본 파이버 및 카본 나노 튜브 등의 탄소계 재료 등을 사용할 수 있다. 또한, 유기 입자로서는 스티렌, 실리콘, 아크릴산류, 메타크릴산류, 폴리에스테르류, 디비닐 화합물 등을 구성 성분으로 하는 입자를 사용할 수 있다. 그 중에서도 습식 및 건식 실리카, 알루미늄, 이산화 티탄, 스테아르산 바륨 등의 무기 입자 및 스티렌, 실리콘, 아크릴산, 메타크릴산, 폴리에스테르, 디비닐벤젠 등을 구성 성분으로 하는 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 무기 입자 및 유기 입자는 2종 이상을 병용해도 좋다. 또한, 최대 표면 높이를 제어하기 위해서 필름 표면에 엠보스 가공, 샌드 블라스트 가공과 같은 요철 가공을 실시하는 것도 바람직하다.

[0034] 본 발명의 폴리에스테르 필름은 금속박과의 내디라미네이션성의 관점으로부터 최표면 B측의 최대 표면 높이(SRmaxB)를 5nm 이상 7000nm 미만으로 할 필요가 있다. 하한을 5nm로 하고 있지만, 필름에 입자 미첨가인 경우나 표면 처리가 없는 경우 등에 있어서 통상 필름의 최대 표면 높이는 5nm 정도가 된다. 한편, 최표면 B측의 최대 표면 높이가 7000nm를 초과하면 금속박과의 접촉 면적이 감소하여 내 디라미네이션성이 불량해진다. 최표면 B측의 최대 표면 높이(SRmax)를 상기 범위로 함으로써 디라미네이션을 억제할 수 있다. 필름 제조시의 권취성과 내디라미네이션 양립의 관점으로부터 바람직하게는 300nm 이상 7000nm 미만, 더욱 바람직하게는 500nm 이상 7000nm 미만, 가장 바람직하게는 1000nm 이상 7000nm 미만이다.

[0035] 상기 최표면 B측의 최대 표면 높이를 5nm 정도로 하는 것에는 입자 등 표면 형상에 영향을 끼치는 물질을 함유시키지 않고, 표면 처리를 실시하지 않으면 좋다. 또한, 최대 표면 높이를 300nm 이상 7000nm 미만으로 하는 것에는, 예를 들면 평균 입경 0.005 μ m 이상 10 μ m 이하의 무기 입자 및/또는 유기 입자를 0.01질량% 이상 3질량% 이하 함유하는 층을 갖는 것이 바람직하다.

[0036] 본 발명에서는 내휨성, 성형 후의 주름 억제 및 금속박과의 내디라미네이션성을 양립시킴에 있어서 유리한 관점으로부터 폴리에스테르 필름 최표면 A측의 최대 표면 높이(SRmaxA)와 최표면 B측의 최대 표면 높이(SRmaxB)는 이하의 식(1)을 만족시킨다.

[0037] $SRmaxA > SRmaxB \cdots (1)$

[0038] 본 발명에서는 폴리에스테르 필름의 25℃에 있어서의 길이 방향 및 폭 방향의 과단 강도는 모두 200MPa 이상 330MPa 이하이다. 또한, 여기에서 필름의 길이 방향과 폭 방향은 필름의 임의의 한 방향(0°), 상기 방향으로부터 15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°, 105°, 120°, 135°, 150°, 165°의 방향의 굴절률을 측정하고, 가장 굴절률이 높았던 방향을 폭 방향으로 하고, 폭 방향과 직교하는 방향을 길이 방향으로 했다. 여기에서, 굴절률은 JIS-K7105(1999)에 따라 ATAGO CO., LTD.제 아베식 굴절률계를 사용하여 20℃에 있어서의 값을 얻었다. 과단 강도를 상기 범위로 함으로써 필름의 강도가 커져 금속박과 접합한 적층체의 과단 신도를 향상시킬 수 있다. 필름의 강도가 상승해서 적층체의 과단 신도가 커지는 것은 신장시에 금속박에 응력 집중하기 어려워지기 때문이다. 즉, 신장시 응력이 금속박뿐만 아니라 필름으로 분산되기 때문이다. 과단 강도를 상기 범위로 하기 위해서는 폴리에스테르 필름 제막시에 고연신 배율로 하는 방법이 바람직하게 사용되고, 구체적으로는 먼 배율로 10배 이상 연신하면 좋다. 이 연신 방법은 동시 2축 연신, 축차 2축 연신 등 공지의 연신 방법이면 좋다.

[0039] 본 발명에서는 폴리에스테르 필름의 길이 방향과 폭 방향의 150℃ 열수축률이 합계로 3.0% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 길이 방향과 폭 방향의 200℃ 열수축률이 합계로 10% 이하인 것이 바람직하다. 이 범위로 함으로써 히트 실링했을 때의 폴리에스테르/금속박 사이의 디라미네이션을 억제할 수 있다. 150℃ 및 200℃ 열수축률을 상기 범위로 하기 위해서는 2축 연신한 후의 열처리 온도를 220℃ 이상으로 하는 방법을 바람직하게 들 수 있다.

[0040] 본 발명의 폴리에스테르 필름은 내부 헤이즈가 10% 이상 70% 이하, 표면 헤이즈가 2% 이상 20% 이하인 것이 바람직하다. 내부 헤이즈, 표면 헤이즈와, 성형 추종성, 성형 후의 내휨성의 관계성에 대해서는 명확하지는 않지만, 본 발명자들은 예의 검토를 행한 결과, 내부 헤이즈와 표면 헤이즈를 상기한 범위로 함으로써 성형 추종성과 성형 후의 내휨성을 양립할 수 있는 것을 발견했다. 내부 헤이즈는 20% 이상 65% 이하이면 더욱 바람직하고, 30% 이상 60% 이하이면 가장 바람직하다. 또한, 표면 헤이즈는 3% 이상 15% 이하이면 더욱 바람직하고, 4% 이상 10% 이하이면 가장 바람직하다.

- [0041] 본 발명의 폴리에스테르 필름의 내부 헤이즈를 10% 이상 70% 이하, 표면 헤이즈를 2% 이상 20% 이하로 하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 폴리에스테르 필름 전체를 100질량%로 해서 수 평균 입경 1 μ m 이상 10 μ m 이하의 무기 입자 및/또는 유기 입자를 0.1질량% 이상 3질량% 이하 함유하는 것이 바람직하다. 상기한 비교적 대입경의 입자를 특정 농도 함유하는 층을 가짐으로써 내부 헤이즈를 10% 이상 70% 이하, 표면 헤이즈를 2% 이상 20% 이하로 제어하는 것이 가능해진다.
- [0042] 본 발명의 폴리에스테르 필름은 내부 헤이즈 10% 이상 70% 이하, 표면 헤이즈 2% 이상 20% 이하, 25℃에 있어서의 길이 방향 및 폭 방향의 과단점 강도가 200MPa 이상을 동시에 만족시키기 위해서 폴리에스테르 A층과 폴리에스테르 B층을 갖는 적층 필름이며, 폴리에스테르 B층의 함유 입자 농도가 폴리에스테르 A층보다 낮은 것이 바람직하다. 폴리에스테르 B층은 폴리에스테르 A층보다 함유 입자 농도가 낮으면 특별히 한정되지 않지만, 무기 입자 및/또는 유기 입자의 함유량은 폴리에스테르 B층 전체를 100질량%로 해서 0질량% 이상 2.5질량% 이하인 것이 바람직하고, 0질량% 이상 2질량% 이하이면 더욱 바람직하고, 0.01질량% 이상 1질량% 이하이면 가장 바람직하다.
- [0043] 본 발명의 폴리에스테르 필름은 금속박과 접합한 적층체로 했을 때의 성형 후의 휘어짐 억제의 관점으로부터 60% 신장시의 신장 방향과 직행하는 방향의 필름 폭 수축률이 25% 이상 40% 이하인 것이 바람직하다. 여기에서, 필름 폭 수축률 측정 방법은 후술하는 평가 방법(17) 60% 신장시 필름 폭 수축률에 기재된 방법이다. 폴리에스테르 필름은 어느 한 방향으로 신장시키면 그 직행 방향으로 수축하는 특성을 갖고 있고, 단성 변형의 범위 내에서는 일반적으로 푸아송비로서 상기 특성을 수치화해서 나타내는 경우가 있다. 본 발명자들은 예의 검토를 행한 결과, 금속박과 적층한 적층체를 성형한 후에 일어나는 휘어짐의 원인 중 하나는 변형 방향의 변형과 그 직행 방향의 변형인 것을 밝혀내고, 60% 신장시의 변형 방향과 직행 방향의 폭수축률을 특정 범위로 함으로써 휘어짐을 저감시키는 것을 발견했다. 필름 폭수축률은 0%가 이상적이지만, 폴리에스테르 필름의 특성상 25% 이하로 하는 것은 기술적으로 곤란하다. 또한, 필름 폭 수축률이 40% 이상이면 휘어짐이 커지는 경우가 있다. 바람직하게는 37% 이하, 더욱 바람직하게는 35% 이하, 가장 바람직하게는 30% 이하이다. 필름 폭 수축률을 25% 이상 40% 이하로 하는 것에는 본 발명자들이 예의 검토를 행한 결과, 폴리에스테르 필름 중에 0.1 μ m 이상 15 μ m 이하의 입자를 폴리에스테르 필름에 대해서 0.15질량% 이상 20질량% 이하의 범위로 포함함으로써 조정 가능하며, 입자 사이즈가 클수록 그 효과도 크다. 또한, 여기에서 말하는 입자란 무기 입자나 유기 입자 등을 열거할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 폴리에스테르 필름을 구성하는 폴리에스테르는 글리콜 단위의 90몰% 이상이 에틸렌글리콜 유래의 구조 단위이며, 또한 디카르복실산 단위의 90몰% 이상이 테레프탈산 유래의 구조 단위인 것이 바람직하고, 글리콜 단위의 95몰% 이상이 에틸렌글리콜 유래의 구조 단위이며, 또한 디카르복실산 단위의 95몰% 이상이 테레프탈산 유래의 구조 단위인 것이 더욱 바람직하다. 상기와 같은 조성으로 함으로써 호모의 폴리(에틸렌테레프탈레이트)에 가까운 조성이 되기 때문에 분자쇄가 균일 배향되기 때문에 과단점 강도를 높이는 것이 가능해진다.
- [0045] 본 발명의 폴리에스테르 필름을 구성하는 폴리에스테르란 주쇄에 있어서의 주요한 결합을 에스테르 결합으로 하는 고분자 화합물의 총칭이다. 그리고, 폴리에스테르 수지는 통상 디카르복실산 또는 그 유도체와 글리콜 또는 그 유도체를 중축합 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 또한, 여기에서 디카르복실산 단위(구조 단위) 또는 디올 단위(구조 단위)란 중축합에 의해 제거되는 부분이 제외된 2가의 유기기를 의미하고, 이하의 일반식으로 나타내어진다.
- [0046] 디카르복실산 단위(구조 단위): $-CO-R-CO-$
- [0047] 디올 단위(구조 단위): $-O-R'-O-$
- [0048] [여기에서, R, R'은 2가의 유기기. R과 R'은 같아도 달라도 좋다]
- [0049] 본 발명에 사용하는 폴리에스테르를 부여하는 글리콜 또는 그 유도체로서는 에틸렌글리콜 이외에 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜 등의 지방족 디히드록시 화합물, 디에틸렌글리콜, 폴리(에틸렌글리콜), 폴리(프로필렌글리콜), 폴리(테트라메틸렌글리콜) 등의 폴리옥시알킬렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 스피로글리콜 등의 지환족 디히드록시 화합물, 비스페놀A, 비스페놀S 등의 방향족 디히드록시 화합물 및 그들의 유도체를 들 수 있다.
- [0050] 또한, 본 발명에 사용하는 폴리에스테르를 부여하는 디카르복실산 또는 그 유도체로서는 테레프탈산 이외에는 이소프탈산, 프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 디페닐디카르복실산, 디페닐술폰디카르복실산, 디페녹시에탄디카르복실산, 5-나트륨술폰디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 옥살산, 숙신산, 아디프산, 세박산, 다이머산, 말레산, 푸말산 등의 지방족 디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산, 파라옥

시벤조산 등의 옥시카르복실산 및 그들의 유도체를 들 수 있다. 디카르복실산의 유도체로서는, 예를 들면 테레프탈산 디메틸, 테레프탈산 디에틸, 테레프탈산 2-히드록시에틸메틸에스테르, 2,6-나프탈렌디카르복실산 디메틸, 이소프탈산 디메틸, 아디프산 디메틸, 말레산 디에틸, 다이머산 디메틸 등의 에스테르화물을 들 수 있다.

[0051] 마찬가지로 폴리에스테르 필름은 25℃에 있어서의 파단점 강도를 향상시키기 위해서 글리콜 단위의 90몰% 이상이 1,4-부탄디올 유래의 구조 단위이며, 또한 디카르복실산 단위의 90몰% 이상이 테레프탈산 유래의 구조 단위인 것이 바람직하고, 글리콜 단위의 95몰% 이상이 1,4-부탄디올 유래의 구조 단위이며, 또한 디카르복실산 단위의 95몰% 이상이 테레프탈산 유래의 구조 단위인 것이 더욱 바람직하다. 상기와 같은 조성으로 함으로써 호모의 폴리부틸렌테레프탈레이트에 가까운 조성이 되기 때문에 분자쇄가 균일 배향되기 때문에 파단점 강도를 높이는 것이 가능해진다.

[0052] 폴리에스테르 A층과 폴리에스테르 B층을 갖는 적층 필름일 경우, 각 폴리에스테르층을 구성하는 조성은 동일해도 상관없고, 달라도 좋다. 단, 폴리에스테르층 A가 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르층 B가 폴리부틸렌테레프탈레이트로 구성되는 적층체와 같은 각 층의 유리 전이 온도(Tg)가 10℃ 이상 다른 경우에는 어느 한쪽의 조성이 폴리에스테르층에 대해서 60mol% 이상의 비율로 구성되는 것이 파단점 강도를 높이는 관점에서 바람직하다.

[0053] 본 발명의 폴리에스테르 필름은 금속박 적층 후의 성형 추종성, 성형 후의 내휩성의 관점에서부터 두께는 12μm 이상 40μm인 것이 바람직하고, 16μm 이상 38μm 이하가 더욱 바람직하고, 18μm 이상 30μm 이하이면 가장 바람직하다.

[0054] 본 발명의 폴리에스테르 필름은 금속박과의 밀착성의 관점에서부터 금속박과 적층되는 면에 이접착층을 형성하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 우수한 밀착성이나 접착 강도의 향상을 도모할 수 있다. 특별히 한정되지 않지만, 이접착층의 형성 방법으로서 수지를 필름 표면에 피복(복합 용융 압출법, 핫 멜트 코팅법, 물 이외의 용매, 수용성 및/또는 수분산성 수지로부터의 인라인, 오프라인 코팅법 등)하는 방법을 들 수 있다. 그 중에서도 배향 결정화가 완료되기 전의 필름의 한쪽의 면에 피막 도제를 도포하고, 적어도 한 방향으로 연신하고, 열처리해서 배향 결정화를 완료시키는 인라인 코팅법이 균일한 피막 형성이나 생산성의 점에서 바람직하다. 또한, 이접착층을 형성할 경우, 이접착성을 부여하는 수지로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 아크릴계 수지, 우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 올레핀계 수지, 불소계 수지, 비닐계 수지, 염소계 수지, 스티렌계 수지, 각종 그래프트계 수지, 에폭시계 수지, 실리콘계 수지 등을 사용할 수 있고, 이들 수지의 혼합물을 사용할 수도 있다. 밀착성의 관점에서부터 폴리에스테르계 수지, 아크릴계 수지 또는 우레탄계 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 폴리에스테르계 수지를 수계 도포액으로서 사용할 경우에는 수용성 또는 수분산성의 폴리에스테르 수지가 사용되지만, 이와 같은 수용성화 또는 수분산화를 위해서는 술폰산염기를 포함하는 화합물이나, 카르복실산염기를 포함하는 화합물을 공중합시키는 것이 바람직하다. 또한, 아크릴 수지를 수성 도포액으로서 사용할 경우에는 물에 용해 또는 분산된 상태로 할 필요가 있고, 유화제로서 계면 활성제(예를 들면, 폴리에테르계 화합물 등을 들 수 있지만 한정되는 것은 아니다)를 사용할 경우가 있다.

[0055] 또한, 본 발명에 사용되는 이접착층에는 접착성을 더 향상시키기 위해서 수지에 각종 가교제를 병용할 수 있다. 가교제 수지로서는 멜라민계, 에폭시계, 옥사졸린계 수지가 일반적으로 사용된다.

[0056] 본 발명의 이접착층에 함유되는 입자로서는 무기계 입자나 유기계 입자를 들 수 있지만, 이활성이나 내블로킹성이 향상되므로 무기 입자가 보다 바람직하다. 이 무기 입자로서는 실리카, 알루미늄, 카올린, 토탈크, 마이카, 탄산 칼슘, 티탄 등을 사용할 수 있다.

[0057] 본 발명에 사용되는 폴리에스테르 필름에는 금속박(A)과의 접착성을 향상시키기 위해서 표면에 코로나 처리, 플라즈마 처리, 오존 처리, 이접착 처리를 실시하는 것도 바람직한 방법으로서 들 수 있다.

[0058] 본 발명의 적층체는 두께가 10μm 이상 100μm 이하의 금속박(A)을 폴리에스테르 필름의 적어도 편면에 갖는 적층체로 하는 것이 바람직하다. 금속박을 구성하는 금속으로서 알루미늄, 스테인리스, 구리, 니켈, 티탄, 주석, 은, 금, 아연, 철 등 목적에 따라서 사용할 수 있다. 그 중에서도 성형성, 가스 배리어성, 수증기 배리어성, 강도, 경제성의 관점에서부터 알루미늄을 함유하는 층인 것이 바람직하다. 금속박은 알루미늄 단체이어도 좋고, 구리, 아연, 망간, 마그네슘, 실리콘, 리튬, 철 등이 첨가된 알루미늄 합금이어도 좋다. 금속박에 대해서 알루미늄의 함유량이 95질량% 이상인 것이 바람직하고, 순 알루미늄계 또는 알루미늄/철 합금이 바람직하게 사용된다. 두께가 10μm 미만이면 냉간 프레스 등에 의한 성형성이 뒤떨어진다. 또한, 100μm를 초과하면 특성 향상을

예상할 수 없는 점에서 경제성의 점에서 뒤떨어진다.

- [0059] 본 발명의 적층체는 적어도 한 방향의 25℃에 있어서의 과단 신도가 20% 이상인 것이 필요하다. 여기에서, 과단 신도란 시험 길이 50mm의 직사각형 형상으로 잘라낸 필름 샘플을 25℃, 63%Rh의 조건 하에서 300mm/분의 변형 속도로 인장 시험을 행했을 때, 필름이 과단된 시점의 신도를 나타낸다. 심교 추종성의 관점으로부터 과단 신도는 길이 방향과 폭 방향이 모두 20% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 길이 방향과 폭 방향의 과단 신도는 모두 30% 이상이면 보다 바람직하고, 38% 이상이면 제막시의 필름 균열도 적어 생산성과 성형 추종성의 점으로부터 가장 바람직하다. 45%를 초과할 경우, 성형성 추종성에는 가장 바람직하지만 폴리에스테르 필름의 제조시의 연신 배율이 지나치게 높아져서 제막 중에 균열이 발생하여 생산성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 어느 방향에 있어서도 과단점 신도가 20% 미만이면 금속박과의 성형 추종성이 낮아 성형시에 금속박이 과단되는 성형 불량 발생한다. 적어도 한 방향의 과단점 신도를 20% 이상으로 하기 위해서는 폴리에스테르 필름의 과단 강도를 200MPa 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 길이 방향과 폭 방향의 과단점 신도를 모두 30% 이상으로 하기 위해서는 폴리에스테르 필름의 과단 강도를 250MPa 이상 330MPa 이하로 하는 것이 바람직하고, 38% 이상으로 하기 위해서는 과단 강도를 280MPa 이상 330MPa 이하로 하는 것이 바람직하다. 과단 신도 45% 이상으로 하기 위해서는 폴리에스테르 필름의 과단 강도를 330MPa 이상으로 하면 좋고, 이때 연신 면적 배율은 17배 이상이며, 또한 수지의 고유 점도를 0.9 이상으로 하는 것이 바람직한 방법이다.
- [0060] 본 발명에 있어서 금속박은 폴리에스테르 필름 또는 기타 층과의 밀착성을 향상시키기 위해서 적어도 편면에 화성 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 화성 처리의 방법으로는 크롬산 크로메이트 처리, 인산 크로메이트 처리, 도포형 크로메이트 처리, 지르코늄, 티탄, 인산 아연 등의 비크롬계(도포형) 화성 처리, 베마이트 처리 등이 사용된다.
- [0061] 본 발명의 폴리에스테르 필름과 금속박(A)을 적층하는 방법으로서 특별히 한정되지 않지만, 밀착성의 관점으로부터 접착제를 사용한 드라이 라미네이션이 바람직하게 사용된다. 사용하는 접착제로서는 열경화 타입이어도 열가소 타입이어도 상관없지만, 열경화 타입이 바람직하다. 예를 들면, 폴리우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리염화비닐계 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴니트릴-부타디엔 공중합체, 메틸메타아크릴레이트-부타디엔 공중합체, 클로로프렌, 폴리부타디엔 등의 고무계 수지, 폴리아크릴산 에스테르계 수지, 폴리염화비닐리텐계 수지, 폴리부타디엔 또는 이들 수지의 카르복실 변성물, 에폭시계 수지, 셀룰로오스계 유도체, 에틸렌아세트산 비닐계 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 아크릴계 수지, 리그닌 유도체 등으로 이루어지는 접착제를 들 수 있다. 폴리에스테르 필름과 금속박과의 밀착성의 점으로부터는 폴리우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지로 이루어지는 접착제가 바람직하다.
- [0062] 본 발명에서는 실링성 부여, 내전해역성 및 배리어성 향상의 관점으로부터 적층체에 실란트층이 형성된 폴리에스테르 필름/금속박(A)/실란트층의 순서가 되도록 배치된 구성체로 하는 것이 더욱 바람직하다. 실란트 필름으로서, 예를 들면 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-부텐 공중합체 등의 에틸렌계 수지, 호모폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-부텐 공중합체 등의 프로필렌계 수지, 메틸펜텐 수지, 환상 올레핀계 수지 등의 폴리올레핀 수지, 폴리염화비닐, 염화비닐 단량체와 공중합할 수 있는 에틸렌, 프로필렌, 아세트산 비닐, 염화알릴, 알릴글리시딜에테르, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 비닐에테르 등과 염화비닐의 공중합체 및 이들의 혼합물 등의 염화비닐계 수지가 바람직하게 사용된다.
- [0063] 또한, 금속박과 실란트 필름의 밀착성을 향상시키기 위해서 금속박과 실란트 필름 사이에 변성 폴리올레핀 수지를 개재시키는 방법도 바람직하게 사용된다. 여기에서, 변성 폴리올레핀 수지란 폴리올레핀 수지의 한쪽 말단, 양쪽 말단 및 내부 중 적어도 어느 하나에 1개 이상의 극성기를 함유하는 폴리올레핀 수지를 가리킨다. 여기에서 극성기란 산소 원자, 질소 원자 등 전기 음성도가 큰 원자를 포함하는 관능기이며, 구체적으로는 아미드기, 카르복실기, 히드록실기 등의 관능기 및 그들 관능기를 포함하는 치환기이다.
- [0064] 이러한 변성 폴리올레핀 수지로서는 불포화 디카르복실산에 의한 변성 또는 수지의 산화 분해에 의해 변성된 폴리올레핀 수지인 것이 바람직하고, 불포화 디카르복실산에 의해 변성된 변성 폴리올레핀 수지가 보다 바람직하다. 구체적으로는 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 저밀도 폴리에틸렌, 메탈로센 촉매를 사용해서 중합한 에틸렌- α -올레핀 공중합체, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 메틸펜텐폴리머, 기타 α -올레핀모노머로 이루어지는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 등의 폴리올레핀계 수지가 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산, 푸말산 등의 불포화 디카르복실산에 의해 변성된 변성 폴리올레핀 수지인 것이 폴리에스테르 필름과의 층간 밀착성의 점으로부터 바람직하다. 불포화 디카르복실산으로서 무수 말레산이 특히 바

람직하고, 즉 폴리올레핀 수지를 무수 말레산으로 변성한 변성 폴리올레핀 수지가 특히 바람직하다.

[0065] 이와 같은 불포화 디카르복실산에 의한 변성 폴리올레핀 수지로서는, 예를 들면 Sanyo Chemical Industries, Ltd.제 "UMEX", Mitsui Chemicals, Inc.제 "ADMER", Mitsubishi Chemical Corporation제 "MODIC", Arkema사제 "OREVAC", "LOTADER", TOYO KASEI CO., LTD.제 "TOYOTAC" 등의 각종 수지를 들 수 있다. 또한, 수지의 산화 분해에 의해 변성된 변성 폴리올레핀 수지로서는 Sanyo Chemical Industries, Ltd.제 "VISCOL", "SANWAX" 등을 들 수 있다.

[0066] 본 발명의 구성체는 성형 후의 휘어짐 억제에 관점으로부터 2% 신장시 개구부 길이가 40mm 이상, 100mm 이하인 것이 바람직하다. 바람직하게는 50mm 이상 100mm 이하, 가장 바람직하게는 75mm 이상 100mm 이하이다. 여기에서, 2% 신장시 개구부 길이는 평가 방법(18)에 기재된 방법으로 얻어진 값으로 한다. 40mm 미만이면 냉간 프레스 성형한 후의 휘어짐이 커지는 경우가 있다. 한편, 100mm이면 2% 신장한 후에도 금속박(A)에 의한 변형이 작은 것을 나타내고, 냉간 프레스 성형 후의 휘어짐도 작아진다. 2% 신장시 개구부 길이를 40mm 이상 100mm 이하로 하기 위해서는 적층체를 구성하는 금속박으로서 알루미늄박을, 폴리에스테르 필름으로서 60% 신장시의 신장 방향과 직행하는 방향의 필름 폭 수축률이 25% 이상 37% 이하인 폴리에스테르 필름을 사용하는 것을 바람직한 방법으로서 들 수 있다.

[0067] 본 발명의 폴리에스테르 필름은 전지 외장용으로 바람직하게 사용된다. 전지 외장에는 전지 성능 유지를 위해서 수증기의 진입을 방지하는 수증기 배리어성, 전해액에 의해 팽윤하지 않는 내전해액성, 고용량화로의 요구에 대응하는 심교 성형성이 요구된다. 본 발명의 폴리에스테르 필름을 사용함으로써 금속박을 적층한 적층체의 성형 추종성이 양호하며, 전지 외장 용도에 적용함으로써 고용량화에 대응할 수 있다. 또한, 본 발명의 구성체는 본 발명의 폴리에스테르를 사용함으로써 성형 후의 내휨성이 우수한 점으로부터도 공정 문제없이 사용할 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 필름은 의약 포장 용도에도 바람직하게 사용된다. 의약 포장은 내용물의 열화를 방지하기 위해서 가스 배리어성, 수증기 배리어성이 필요하며, 인쇄를 실시하는 사양에 대응할 수 있도록 인쇄 적성이 요구된다. 또한, 여러 가지 형상인 내용물에 대응할 수 있는 심교 성형성으로의 요구가 높아지고 있다. 고도의 가스 배리어성, 수증기 배리어성을 달성하기 위해서는 금속박을 갖고 있는 것이 바람직하지만, 금속박은 심교 성형이 곤란하기 때문에 필름을 적층시켜 필름에 추종해서 성형시킬 필요가 있다. 본 발명의 폴리에스테르 필름을 사용함으로써 금속박을 적층한 적층체의 성형 추종성이 양호하며, 또한 성형 후의 내휨성도 양립하고 있는 점에서 의약 포장 용도에 적용함으로써 여러 가지 형상으로 의약품에 대응할 수 있는 매우 우수한 의약 포장 용 적층체를 얻는 것이 가능하다.

[0069] 본 발명의 폴리에스테르 필름, 적층체 및 구성체 제조 방법의 개략을 예시한다. 우선, 폴리에스테르 필름을 제막한다. 그러기 위해서 우선 상술한 폴리에스테르 원료를 공지의 방법으로 용융 압출해서 폴리에스테르가 결정화되지 않도록 10℃~35℃ 정도로 조정된 캐스팅 드럼 상에 밀착성시켜서 캐스트 시트를 얻는다. 밀착 방법은 정전 인가법이나 에어 나이프법 등 공지의 방법이면 좋다. 이어서, 얻어진 캐스트 시트를 공지의 방법으로 2축으로 연신해서 배향시킨다. 2축 연신은 축차 2축, 동시 2축, 튜블러법 등 공지의 방법이면 좋다. 연신시에 경우에 따라서는 1축 연신 후에 금속박과의 이접착층을 코팅해도 좋다. 여기에서, 1축제와 2축제의 연신 배율의 곱인 연신 면적 배율을 10배 이상으로 하는 것은 적어도 적층체 한 방향의 파단 신도를 20% 이상으로 하는 점에서 중요하다. 또한, 마찬가지로의 이유에 의해 연신 온도를 Tg 이상 Tg+25℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 단, 본 발명의 효과가 얻어지는 것이라면 이것에 제한되는 것은 아니다. 2축 연신 후에는 치수 안정성 등 관점으로부터 열처리를 실시하는 것이 바람직하다. 폴리에스테르 원료가 폴리에틸렌테레프탈레이트를 주된 구성 성분으로 하는 경우에는 190℃~250℃ 이하의 범위에서 1초~120초 이하의 범위에서 열처리하는 것이 바람직하고, 폴리부틸렌테레프탈레이트를 주된 구성 성분으로 하는 경우에는 185℃~220℃ 이하의 범위에서 1초~120초 이하의 범위에서 열처리하는 것이 바람직하다. 열처리를 한 후에는 필요에 따라서 코로나 등의 표면 처리를 해서 폴리에스테르 필름을 얻는다.

[0070] 이어서, 얻어진 폴리에스테르 필름과 금속박을 접착시킴으로써 적층체를 얻는다. 특별히 한정되지 않지만, 접착에는 드라이 라미네이트법을 사용하는 것이 바람직하다. 접착제는 우레탄계, 아크릴계, 에테르계, 에폭시계 등을 사용하면 좋다. 접착 후에는 접착력 향상을 목적으로 필요에 따라서 에이징 처리를 실시하면 좋다. 그 후, 실란트를 공지의 드라이 라미네이트법이나 열 라미네이트법을 사용하여 접착해서 구성체를 얻는다.

[0071] 실시예

[0072] (평가 방법)

- [0073] 이하의 방법으로 폴리에스테르 필름의 제조, 평가를 행했다.
- [0074] (1) 폴리에스테르의 조성
- [0075] 폴리에스테르 수지 및 필름을 헥사플루오로이소프로판올(HFIP)에 용해하고, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR을 사용하여 각 모노머 잔기나 부생 디에틸렌글리콜에 대해서 함유량을 정량했다.
- [0076] (2) 필름 두께, 층 두께
- [0077] 필름 전체의 두께를 측정할 때에는 다이얼 게이지를 사용하여 필름을 200mm×300mm로 잘라냈고, 각각의 시료의 임의의 장소 5개소의 두께를 측정하고, 평균해서 구했다. 또한, 적층 필름의 각 층 두께에 대해서는 필름을 에폭시 수지에 포매하고, 필름 단면을 마이크로톰으로 잘라내고, 상기 단면을 투과형 전자 현미경(Hitachi, Ltd. 제 TEMH7100)으로 5000배의 배율로 관찰함으로써 구했다.
- [0078] (3) 입자 평균 입경
- [0079] 평균 1차 입경으로서 5nm 이상의 것을 입자의 평균 입경의 측정에 사용한다. 여기에서 말하는 입경이란 수 평균 입경을 나타내고, 필름의 단면 내에 있어서 관찰되는 입자 지름을 의미한다. 형상이 진원이 아닐 경우에는 같은 면적의 진원으로 변환한 값을 입자 지름으로 한다. 여기에서, 수 평균 입경은 다음의 (a)~(d)의 순서에 의해 구한다.
- [0080] (a) 우선, 마이크로톰을 사용하여 필름 단면을 두께 방향으로 관통시키는 일 없이 절단하고, 주사형 전자 현미경을 사용하여 확대 관찰 화상을 얻는다. 이때 절단은 필름 TD 방향(가로 방향)과 평행 방향이 되도록 행한다.
- [0081] (b) 이어서, 상기 화상 중의 단면 내에 관찰되는 각 입자에 대해서 그 단면적(S)을 구하고, 다음 식으로 입경(d)을 구한다.
- [0082]
$$d=2 \times (S/\pi)^{1/2}$$
- [0083] (c) 얻어진 입경(d)과, 수지 입자의 개수(n)를 사용하여 다음 식에 의해 Dn을 구한다.
- [0084]
$$Dn=\Sigma d/n$$
- [0085] 단, Σd 는 관찰면 내에 있어서의 입자의 입경의 총 합, n은 관찰면 내의 입자의 총 수.
- [0086] (d) 상기 (a)~(c)를 5개소 장소를 바꿔서 실시하고, 그 평균값을 입자의 수 평균 입경으로 한다. 또한, 관찰점 1개소에 있어서 2500 μm^2 이상의 영역에서 상기 평가를 실시한다.
- [0087] (4) 필름 중의 입자 함유량
- [0088] 필름 1g을 1N-KOH 메탄올 용액 200ml에 투입해서 가열 환류하여 폴리머를 용해했다. 용해가 종료된 상기 용액에 200ml의 물을 첨가하고, 이어서 상기 액체를 원심 분리기에 걸쳐서 입자를 침강시키고, 상청액을 제거했다. 입자에는 물을 더 첨가해서 세정, 원심 분리를 2회 반복했다. 이와 같이 해서 얻어진 입자를 건조시키고, 그 질량을 측정함으로써 입자의 함유량을 산출했다.
- [0089] (5) 폴리에스테르 필름 최대 표면 높이(SRmax)
- [0090] Kosaka Laboratory Ltd.제의 3차원 표면 조도계 ETB-30HK를 사용하여 측정식으로 이하의 조건으로 측정했다. 폴리에스테르 필름의 측정 범위에 있어서의 최대의 산과 최심의 골을 평균면과 평행이 되는 선으로 끼우도록 화상 처리하고, 최대의 산 및 최심의 골의 평행선이 이루는 간격을 최대 높이(SRmax)로 한다. 또한, 필름과 금속박이 접촉한 적층체인 경우에는 필름과 금속박을 박리시켜서 금속박 접촉면측 표면의 최대 표면 높이를 측정한다. 이때, 필름 표면을 상처입히지 않도록 적절한 용제로 필름-금속박의 접촉제를 녹인 뒤에 박리시키는 것이 바람직하다.
- [0091] 측정 선단 지름: 2 μm , 측정 가중: 10mg, 측정 길이: 1mm 이송
- [0092] 피치: 50 μm , 측정 개수: 40개, 컷오프 값: 0.25mm.
- [0093] (6) 폴리에스테르 필름의 길이 방향과 폭 방향
- [0094] 본 발명에서는 필름의 임의의 한 방향(0°), 상기 방향으로부터 15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°, 105°, 120°, 135°, 150°, 165°의 방향의 굴절률을 측정하고, 가장 굴절률이 높았던 방향을 폭 방향으로 하고, 폭

방향과 직교하는 방향을 길이 방향으로 했다. 또한, 굴절률은 나트륨 D선(파장 589nm)을 광원으로 하고, 아베 굴절계를 사용하여 측정했다.

- [0095] (7) 폴리에스테르 필름의 파단 강도
- [0096] 필름을 길이 방향 및 폭 방향으로 길이 150mm×폭 10mm의 직사각형으로 잘라내서 샘플로 했다. 25℃, 63%Rh의 조건 하에서 인장 시험기(ORIENTEC Co., Ltd.제 텐실론 UCT-100)를 사용해서 크로스 헤드 스피드 300mm/분, 폭 10mm, 시료 길이 50mm로 해서 필름의 길이 방향, 폭 방향에 대해서 인장 시험을 행하고, 파단했을 때의 필름에 가해지는 하중을 관독하고, 시험 전의 자료의 단면적(적층체 두께×10mm)에서 제외한 값을 파단 강도로 한다. 각 측정은 각각 5회씩 행하고, 그 평균을 사용했다.
- [0097] (8) 폴리에스테르 필름 및 적층체의 파단 신도
- [0098] 필름 및 적층체를 길이 방향 및 폭 방향으로 길이 150mm×폭 10mm의 직사각형으로 잘라내서 샘플로 했다. 25℃, 63%Rh의 조건 하에서 인장 시험기(ORIENTEC Co., Ltd.제 텐실론 UCT-100)를 사용해서 크로스 헤드 스피드 300mm/분, 폭 10mm, 시료 길이 50mm로 해서 필름의 길이 방향, 폭 방향에 대해서 인장 시험을 행하고, 파단했을 때의 신도를 관독한 값을 파단 신도로 한다. 측정은 5회 행하고, 그 평균을 사용했다.
- [0099] (9) 구성체의 작성 방법
- [0100] 본 발명의 적층체를 구성하는 금속박(A) 상에 실란트로서 말레산 변성 폴리프로필렌 수지와 폴리프로필렌을 공압출한 2층 공압출 필름(말레산 변성 폴리프로필렌 수지층: 20 μ m, 폴리프로필렌 수지층: 60 μ m)을 말레산 변성 폴리프로필렌 수지층이 알루미늄박층에 위치하도록 하고, 라미네이터를 사용해서 실시예, 비교예에 기재된 폴리에스테르 필름과 가열 압착(150℃, 0.3MPa, 2m/min)시킴으로써 적층시켜서 폴리에스테르 필름/금속박/실란트가 되는 구성체를 작성했다.
- [0101] (10) 구성체의 성형 추종성
- [0102] (9)에서 얻어진 구성체를 100mm×100mm 크기로 잘라내고, 50mm×30mm의 직사각형상의 옹형(구성체와 접촉하는 면과 측면이 이루는 모서리의 R: 2mm, 도 2)과 이 옹형의 클리어런스가 0.5mm의 자형(구성체와 접촉하는 면과 측면이 이루는 모서리의 R: 2mm, 도 2)으로 이루어지는 금형을 사용해서 옹형측에 실란트층이 오도록 자형 상에 구성체를 셋팅하고, 프레스 성형(가압: 0.1MPa)을 행하고, 하기의 기준으로 평가를 행했다.
- [0103] S: 7mm 이상에서 성형되었다(파손 없음)
- [0104] A: 5m 이상 7mm 미만이며 파손이 발생
- [0105] B: 4mm 이상 5mm 미만이며 파손이 발생
- [0106] C: 4mm 미만이며 파손이 발생.
- [0107] (11) 구성체의 내휨성
- [0108] (10)의 성형성 추종성 평가에서 파손되지 않고 성형된 구성체를 볼록부가 위가 되도록 수평한 대에 둔다. 구성체의 4모서리(도 1의 (w), (x), (y), (z))가 상기 대를 기점으로 떠오른 높이 평균값을 하기의 기준으로 평가를 행했다.
- [0109] S: 휘어짐 높이 평균값이 1cm 미만인 것
- [0110] A: 휘어짐 높이 평균값이 1cm 이상 2cm 미만인 것
- [0111] B: 휘어짐 높이 평균값이 2cm 이상 3cm 미만인 것
- [0112] C: 휘어짐 높이 평균값이 3cm 이상 4cm 미만인 것
- [0113] D: 휘어짐 높이 평균값이 4cm 이상인 것.
- [0114] (12) 내디라미네이션
- [0115] (10)의 성형 추종성 평가에서 파손되지 않고 성형된 구성체를 Tabai Espec Corp.제 프레스 쿠키에서 온도 60℃, 상대 습도 90%RH의 조건 하에서 168시간 처리를 행하고, 그 후 폴리에스테르 필름/금속박(A) 사이에 있어서의 디라미네이션의 발생 상태를 확인한다. 상태는 육안으로 확인하고, 명백하게 디라미네이션이 발생하고 있는 것에 대해서는 불량으로 판정한다. 육안으로 판정할 수 없는 경우에는 성형에 의해 발생한 요철부 임의 5점의 단

면을 SEM(500배)으로 관찰하고, 폴리에스테르 필름/금속박(A) 사이가 100 μ m 이상 떨어져 있는 개소가 있는지의 여부로 이하와 같이 판정했다.

- [0116] A: 100 μ m 이상 떨어져 있는 개소가 없다
- [0117] C: 100 μ m 이상 떨어져 있는 개소가 1개소라도 있다
- [0118] 이하에 본 발명의 폴리에스테르 필름의 구체적 제조예를 기재한다.
- [0119] (13) 성형 후의 주름
- [0120] (10)의 성형 추종성 평가에서 파손되지 않고 성형된 구성체의 개략을 도 1에 나타낸다. 우선, (a) 및 (a)'의 두께를 측정한다. (a) 및 (a)' 중 두께가 얇은 쪽을 기준 두께로 한다. 이어서, 성형된 구성체의 볼록부 내이며, 볼록부의 단부로부터 내측 5mm에 위치하는 도 1의 (b), (c), (d), (e)로부터 15mm 떨어진 (f), (g), (h), (i), (j), (k), (l), (m)에 있어서 (f)-(g) 사이, (h)-(i) 사이, (j)-(k) 사이, (l)-(m) 사이의 두께를 측정하고, 주름을 이하와 같이 판정했다.
- [0121] A: 기준 두께에 대해서 (f)-(g) 사이, (h)-(i) 사이, (j)-(k) 사이, (l)-(m) 사이의 두께가 모두 $\pm 10\%$ 이하이다.
- [0122] C: 기준 두께에 대해서 (f)-(g) 사이, (h)-(i) 사이, (j)-(k) 사이, (l)-(m) 사이의 두께에 있어서 $\pm 10\%$ 를 초과하는 두께가 1개소라도 존재한다.
- [0123] (14) 폴리에스테르 필름 폭 방향, 길이 방향 150 $^{\circ}$ C 열수축률의 합계값
- [0124] 필름을 길이 방향 및 폭 방향으로 길이 150mm \times 폭 10mm의 직사각형으로 잘라내서 샘플로 했다. 샘플에 100mm의 간격으로 표선을 그리고, 3g의 추를 달아서 150 $^{\circ}$ C로 가열한 열풍 오븐 내에 30분간 설치하여 가열 처리를 행했다. 열처리 후의 표선 사이 거리를 측정하고, 가열 전후의 표선 사이 거리의 변화로부터 열수축률을 산출하여 열수축률로 했다. 측정은 길이 방향 및 폭 방향으로 5샘플 실시해서 평균값으로 평가를 행했다. 이 길이 방향 평균값과 폭 방향 평균값의 합계를 150 $^{\circ}$ C 열수축률의 합계값으로 했다.
- [0125] (15) 폴리에스테르 필름 폭 방향, 길이 방향 200 $^{\circ}$ C 열수축률의 합계값
- [0126] 필름을 길이 방향 및 폭 방향으로 길이 150mm \times 폭 10mm의 직사각형으로 잘라내서 샘플로 했다. 샘플에 100mm의 간격으로 표선을 그리고, 3g의 추를 달아서 200 $^{\circ}$ C로 가열한 열풍 오븐 내에 10분간 설치해서 가열 처리를 행했다. 열처리 후의 표선 사이 거리를 측정하고, 가열 전후의 표선 사이 거리의 변화로부터 열수축률을 산출하여 열수축률로 했다. 측정은 길이 방향 및 폭 방향으로 5샘플 실시해서 평균값으로 평가를 행했다. 이 길이 방향 평균값과 폭 방향 평균값의 합계를 200 $^{\circ}$ C 열수축률의 합계값으로 했다.
- [0127] (16) 내부 헤이즈, 표면 헤이즈
- [0128] JISK 7105(1985년)에 의거하여 헤이즈 미터(Suga Test Instruments Co., Ltd.제 HGM-2DP)를 사용하여 필름 헤이즈를 측정했다. 그 후, 액체 측정용 유리 셀에 필름을 넣고, 그 주변에 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌을 충전하고, 필름 헤이즈와 마찬가지로 헤이즈 미터(Suga Test Instruments Co., Ltd.제 HGM-2DP)를 사용하여 내부 헤이즈를 측정했다. 얻어진 필름 헤이즈로부터 내부 헤이즈를 뺀 값을 표면 헤이즈로 했다. 또한, 필름 헤이즈, 내부 헤이즈는 임의의 5개소에서 측정을 행하고, 그 평균값을 채용했다.
- [0129] (17) 60% 신장시 필름 폭 수축률
- [0130] 폴리에스테르 필름을 길이 방향 및 폭 방향으로 길이 150mm \times 폭 10mm의 직사각형으로 잘라내서 샘플로 했다. 25 $^{\circ}$ C, 63%Rh의 조건 하에서 인장 시험기(ORIENTEC Co., Ltd.제 텐실론 UCT-100)를 사용해서 크로스 헤드 스피드 300mm/분, 폭 10mm, 시료 길이 50mm로 해서 필름의 길이 방향, 폭 방향에 대해서 30mm(이전 길이의 160%) 신장한 시점에서 정지시키고, 필름을 인출한다. 인장 전의 폭을 H0, 인장 후의 가장 폭이 좁은 개소를 H1으로 하고, 하기 식으로부터 필름 폭 수축률을 산출한다. 이것을 MD와 TD 각각 5회 반복하고, MD와 TD의 평균값을 갖고 필름 폭 수축률로 했다.
- [0131] 필름 폭 수축률= $H1/H2 \times 100$ (%)...(2)
- [0132] (18) 2% 신장시 개구부 길이
- [0133] (9)에서 작성한 구성체를 길이 방향 및 폭 방향으로 길이 100mm \times 폭 10mm의 직사각형으로 잘라내서 샘플로

했다. 25℃, 63%RH의 조건 하에서 인장 시험기(ORIENTEC Co., Ltd.제 텐실론 UCT-100)를 사용해서 크로스 헤드 스피드 10mm/분, 시료 길이 50mm로 해서 샘플의 인장 시험을 행하고, 2% 인장한 시점에서 정지한다. 그 후, 척을 개방해서 샘플을 인출하고, 1시간 이상 방치해서 샘플의 휘어짐이 안정되는 것을 기다린다. 그 후, 도 3(6)에 나타내는 휘어진 샘플의 양단이 이루는 2점 사이 거리인 개구부 길이를 측정한다. 여기에서, 측정 개시점이 되는 단부는 폴리에스테르 필름 상면측으로 한다. 휘어짐이 발생하지 않을 경우, 개구부 길이는 샘플의 길이인 100mm로 한다. 이것을 길이 방향, 폭 방향에 대해서 각각 5회씩 반복하여 MD와 TD의 평균값으로 하고, 2% 신장시 개구부 길이로 했다.

- [0134] (폴리에스테르의 제조)
- [0135] 제막에 제공한 폴리에스테르 수지는 각 실시예 및 비교예에 대해서 이하와 같이 준비했다.
- [0136] (폴리에스테르 A) 실시예 1~11, 비교예 1~3
- [0137] 디카르복실산 성분으로서 테레프탈산 성분이 100몰%, 글리콜 성분으로서 에틸렌글리콜 성분이 99몰%, 디에틸렌글리콜 성분이 1몰%인 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(고유 점도 0.65).
- [0138] (폴리에스테르 B) 실시예 12
- [0139] 디카르복실산 성분으로서 테레프탈산 성분이 100몰%, 글리콜 성분으로서 에틸렌글리콜 성분이 99몰%, 디에틸렌글리콜 성분이 1몰%인 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(고유 점도 0.94).
- [0140] (폴리에스테르 C) 실시예 13~17
- [0141] 디카르복실산 성분으로서 테레프탈산 성분이 100몰%, 글리콜 성분으로서 1,4-부탄디올 성분이 100몰%인 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(고유 점도 1.22).
- [0142] (입자 마스터 A) 실시예 1~7, 12, 비교예 1~3
- [0143] 폴리에스테르 A 중에 평균 입자 지름 4 μ m의 응집 실리카 입자를 입자 농도 6질량%로 함유한 폴리에틸렌테레프탈레이트 입자 마스터(고유 점도 0.65).
- [0144] (입자 마스터 B) 실시예 8
- [0145] 폴리에스테르 A 중에 평균 입자 지름 1 μ m의 응집 실리카 입자를 입자 농도 6질량%로 함유한 폴리에틸렌테레프탈레이트 입자 마스터(고유 점도 0.65).
- [0146] (입자 마스터 C) 실시예 9
- [0147] 폴리에스테르 A 중에 평균 입자 지름 6 μ m의 응집 실리카 입자를 입자 농도 6질량%로 함유한 폴리에틸렌테레프탈레이트 입자 마스터(고유 점도 0.65).
- [0148] (입자 마스터 D) 실시예 10, 11
- [0149] 폴리에스테르 A 중에 평균 입자 지름 0.2 μ m의 루틸형 2산화티탄 입자를 입자 농도 9질량%로 함유한 폴리에틸렌테레프탈레이트 입자 마스터(고유 점도 0.65).
- [0150] (입자 마스터 E) 실시예 13~15
- [0151] 폴리에스테르 C 중에 평균 입자 지름 4 μ m의 응집 실리카 입자를 입자 농도 2질량%로 함유한 폴리부틸렌테레프탈레이트 입자 마스터(고유 점도 1.22).
- [0152] (입자 마스터 F) 실시예 16
- [0153] 폴리에스테르 C 중에 평균 입자 지름 1 μ m의 응집 실리카 입자를 입자 농도 2질량%로 함유한 폴리부틸렌테레프탈레이트 입자 마스터(고유 점도 1.22).
- [0154] (입자 마스터 G) 실시예 17
- [0155] 폴리에스테르 C 중에 평균 입자 지름 6 μ m의 응집 실리카 입자를 입자 농도 2질량%로 함유한 폴리부틸렌테레프탈레이트 입자 마스터(고유 점도 1.22).
- [0156] (입자 마스터 H) 실시예 24~26
- [0157] 폴리에스테르 A 중에 평균 입자 지름 0.1 μ m의 스테아르산 바륨을 입자 농도 5질량%로 함유한 폴리에틸렌테레프

탈레이트 입자 마스터(고유 점도 0.65).

- [0158] (입자 마스터 I) 실시예
- [0159] 폴리에스테르 A 중에 평균 입자 지름 2 μ m의 응집 실리카 입자를 입자 농도 4질량%로 함유한 폴리에틸렌테레프탈레이트 입자 마스터(고유 점도 0.65).
- [0160] (입자 마스터 J) 실시예
- [0161] 폴리에스테르 C 중에 평균 입자 지름 2 μ m의 응집 실리카 입자를 입자 농도 4질량%로 함유한 폴리부틸렌테레프탈레이트 입자 마스터(고유 점도 1.22).
- [0162] (도제 A) 실시예 1~31, 비교예 1~3
- [0163] · 메틸메타크릴레이트/에틸아크릴레이트/아크릴산/N-메틸올아크릴아미드=63/35/1/1질량%의 공중합 조성으로 이루어지는 아크릴 수지: 3.00질량%
- [0164] · 멜라민 가교제: 0.75질량%
- [0165] · 콜로이드 실리카 입자(평균 입경: 80nm): 0.15질량%
- [0166] · 헥산올: 0.26질량%
- [0167] · 부틸셀로솔브: 0.18질량%
- [0168] · 물: 95.66질량%
- [0169] (실시예 1~12, 32, 33 비교예 1~2)
- [0170] 표 1-1, 표 1-2, 표 1-3, 표 1-4에 나타난 폴리에스테르중, 입자 마스터를 각각 진공 건조기에서 180 $^{\circ}$ C 4시간 건조하고, 수분을 충분히 제거한 후, 단축의 압출기 1에 표 1-1, 표 1-2, 표 1-3, 표 1-4에 나타난 함유량으로 공급, 280 $^{\circ}$ C에서 용융하고, 필터, 기어 펌프를 통해서 이물의 제거, 압출량의 균정화를 행한 후, T다이로부터 20 $^{\circ}$ C로 온도 제어한 냉각 드럼(최대 높이 0.2 μ m의 하드 크롬 도금) 상에 시트 형상으로 토출하여 미연신 필름을 얻었다. 그때, T다이의 립과 냉각 드럼 사이의 거리는 35mm로 설정하고, 직경 0.1mm의 와이어 형상 전극을 사용해서 14kV의 전압으로 정전 인가시켜서 냉각 드럼에 밀착을 시켰다. 또한, 시트의 냉각 드럼의 통과 속도는 25m/분, 시트의 냉각 드럼과의 접촉 길이는 2.5m로 했다.
- [0171] 계속해서, 상기 미연신 단축 필름을 60~80 $^{\circ}$ C의 온도로 가열한 물군에서 예열한 후, 88 $^{\circ}$ C의 온도의 가열 롤을 사용하여 길이 방향(세로 방향)으로 각각 표 2-1, 2-4에 나타난 배율로 연신하고, 25 $^{\circ}$ C의 온도의 물군에서 냉각해서 1축 연신 필름을 얻었다.
- [0172] 이 1축 연신 필름에 공기 중에서 코로나 방전 처리를 실시하고, 그 처리면에 이접착층으로서 이하의 도제 A를 초음파 분산시키면서 혼합하고, #4메탈링 바로 균일하게 도포했다.
- [0173] 이어서, 1축 연신 필름의 양단을 클립으로 파지하면서 텐터 내의 90 $^{\circ}$ C의 온도의 예열 존으로 유도하고, 계속해서 연속적으로 100 $^{\circ}$ C로 유지된 가열 존에서 길이 방향에 직각인 방향(폭 방향)으로 각각 표 2-1, 2-4에 나타난 배율로 연신했다. 또한, 계속해서 텐터 내의 열처리 존에서 240 $^{\circ}$ C에서 20초 동안의 열처리를 실시하고, 240 $^{\circ}$ C에서 4% 폭 방향으로 이완 처리를 더 행했다. 이어서, 균일하게 서랭하여 두께 25 μ m의 폴리에스테르 필름을 얻었다. 폴리에스테르 필름의 특성은 표 2-1, 표 2-2, 표 2-4, 표 2-5에 나타난 바와 같다.
- [0174] 얻어진 폴리에스테르 필름과 두께 40 μ m의 알루미늄박(Sumikei aluminum foil, Ltd.제 "VESPA" 8021)을 드라이 라미네이트법에 의해 MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES, INC.제의 "TAKELAC A-910(폴리올계 주체)"/ "TAKENATE A-3(이소시아네이트계 경화제)" 2액 타입(100중량부/10중량부) 접착제를 사용해서 접합했다. 여기에서, 접착제 도포량은 고형분으로서 폴리에스테르 필름 이접착 코팅면층에 5g/m 2 로 해서 접합한 후에 40 $^{\circ}$ C, 72시간의 에이징 처리를 해서 적층체를 얻었다. 적층체의 특성은 표 2-1, 표 2-4에 나타난 바와 같다.
- [0175] 얻어진 적층체의 알루미늄박 상에 실란트로서 말레산 변성 폴리프로필렌 수지와 폴리프로필렌을 공압출한 2층 공압출 필름(말레산 변성 폴리프로필렌 수지층: 20 μ m, 폴리프로필렌 수지층: 60 μ m)을 말레산 변성 폴리프로필렌 수지층이 알루미늄박층에 위치하도록 하고, 라미네이터를 사용해서 가열 압착(160 $^{\circ}$ C, 0.3MPa, 2m/min)시킴으로써 적층시켜서 폴리에스테르 필름/알루미늄박/실란트가 되는 구성체를 작성했다. 얻어진 구성체의 평가를 한 결과는 표 2-3, 표 2-6에 나타난 바와 같으며, 실시예 1~12, 32, 33에 대해서는 내디라미네이션, 성형 추종성, 성형

체의 주름 억제 및 성형 후의 휘어짐이 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다.

- [0176] 실시예 2는 양쪽 표면 모두 최대 표면 높이가 1800nm 이상이었기 때문에 성형 후의 휘어짐이 더 우수하고, 실시예 4, 6, 8, 11, 13, 15는 최대 표면 높이가 2000nm 이상이었기 때문에 성형 후의 휘어짐이 더 우수하고, 실시예 7, 9, 14, 16, 33은 양쪽 표면 모두 최대 표면 높이가 5000nm 이상이었기 때문에 성형 후의 휘어짐이 가장 우수했다.
- [0177] 실시예 3, 6, 8, 11, 32는 적층체의 길이 방향 및 폭 방향의 양방향 파단 신도가 30% 이상이었기 때문에 구성체의 성형 추종성이 더 우수하고, 실시예 5 및 실시예 11은 길이 방향과 폭 방향의 양방향의 파단 신도가 38% 이상이었기 때문에 구성체의 성형 추종성이 더 우수했다.
- [0178] 실시예 12는 파단 강도가 330MPa 이상이었기 때문에 구성체의 성형 추종성이 가장 우수하지만, 폴리에스테르 필름의 제조사의 연신 배율이 지나치게 높아져서 제막 중에 균열이 다발했기 때문에 생산성이 저하되었다.
- [0179] 한편, 비교예에 대해서는 이하의 이유에 의해 불량이었다.
- [0180] 비교예 1은 최대 표면 높이가 양쪽 표면 모두 1500nm 미만이었기 때문에 성형 후의 휘어짐이 불량이었다.
- [0181] 비교예 2는 적층체의 파단 신도가 20% 미만이었기 때문에 구성체의 성형 추종성이 불량이었다.
- [0182] (실시예 13~17, 34, 35)
- [0183] 표 1-1, 표 1-2, 표 1-3, 표 1-4에 나타낸 폴리에스테르중, 입자 마스터를 각각 진공 건조기에서 150℃ 4시간 건조하여 수분을 충분히 제거한 후, 단축 압출기로 표 1-1, 표 1-2, 표 1-3, 표 1-4에 나타낸 함유량으로 공급, 255℃에서 용융하고, 용융 관상 박막을 환상 다이로부터 하방으로 압출했다. 이어서, 냉각 맨드릴의 외경을 통해서 물로 접은 후, 닦 물에 의해 인출하여 미연신 시트를 얻었다. 이어서, 미연신 시트를 튜블러 동시 2축 연신 장치로 중형 동시 2축 연신을 행했다. 각 실시예의 연신 온도는 60℃, 연신 배율은 표 2-1, 표 2-2에 나타낸 바와 같다. 이어서, 이 2축 연신 필름을 텐터식 열처리 장치로 210℃에서 열처리하고, 코로나 처리를 함으로써 폴리에스테르 필름을 얻은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 적층체를 얻었다. 얻어진 구성체의 평가를 한 결과는 표 2-3, 표 2-6에 나타낸 바와 같으며, 실시예 12~16에 대해서는 내디라미네이션, 성형 추종성, 성형체의 주름 억제 및 성형 후의 휘어짐이 모두 우수한 것이 확인되었다.
- [0184] 실시예 14, 16은 최대 표면 높이가 양쪽 표면 모두 2000nm 이상이었기 때문에 성형 후의 휘어짐이 더 우수하고, 실시예 15, 17, 35는 최대 표면 높이가 양쪽 표면 모두 5000nm 이상이었기 때문에 성형 후의 휘어짐이 가장 우수했다.
- [0185] 실시예 13, 16, 34는 적층체의 길이 방향 및 폭 방향의 양방향 파단 신도가 30% 이상이었기 때문에 구성체의 성형 추종성이 더 우수하고, 실시예 15는 길이 방향과 폭 방향의 양방향의 파단 신도가 38% 이상이었기 때문에 구성체의 성형 추종성이 더 우수했다.
- [0186] (실시예 18~29)
- [0187] 압출기 1 및 압출기 2를 사용하여 압출기 1에 P1층용 원료, 압출기 2에는 P2층 및 P3층용 원료로서 표 1-1, 표 1-2, 표 1-3, 표 1-4에 나타내는 폴리에스테르중 및 입자 마스터종을 각각 투입해서 용융했다. 이어서, 각 압출기로부터 용융 압출된 수지를 피드 블록으로 유도하고, P2층/P1층/P3층의 순서로 표 1-2, 표 1-4에 나타내는 적층비로 적층되도록 합류시키고, 구름으로부터 토출된 수지를 캐스트 드럼 상에 냉각 고화해서 적층 시트를 얻었다. 또한, 시트의 냉각 드럼의 통과 속도는 25m/분, 시트의 냉각 드럼과의 접촉 길이는 2.5m로 했다.
- [0188] 계속해서, 상기 미연신 단층 필름을 60~80℃의 온도로 가열한 물군에서 예열한 후, 88℃의 온도의 가열 물을 사용해서 길이 방향(세로 방향)으로 각각 표 2-1, 표 2-4에 나타낸 배율로 연신하고, 25℃의 온도의 물군에서 냉각하여 1축 연신 필름을 얻었다.
- [0189] 이 1축 연신 필름에 공기 중에서 코로나 방전 처리를 실시하고, 그 처리면에 이접착층으로서 이하의 도제 A를 초음파 분산시키면서 혼합하고, #4메탈링 바로 균일하게 도포했다.
- [0190] 이어서, 1축 연신 필름의 양단을 클립으로 파지하면서 텐터 내의 90℃의 온도의 예열 존으로 유도하고, 계속해서 연속적으로 100℃로 유지된 가열 존에서 길이 방향에 직각인 방향(폭 방향)으로 각각 표 2-1, 표 2-4에 나타낸 배율로 연신했다. 또한, 계속해서 텐터 내의 열처리 존에서 225℃에서 20초 동안의 열처리를 실시하고, 225℃에서 5% 폭 방향으로 이완 처리를 더 행했다. 이어서, 균일하게 서랭하고, 두께 25 μ m의 폴리에스테르 필름을

얻은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 적층체를 얻었다. 얻어진 구성체의 평가를 한 결과는 표 2-3, 표 2-6에 나타낸 바와 같으며, 실시예 18~29에 대해서는 내디라미네이션, 성형 추종성, 성형체의 주름 억제 및 성형 후의 휘어짐이 모두 우수한 것이 확인되었다.

- [0191] 실시예 18, 19, 26, 28, 29는 최대 표면 높이가 양쪽 표면 모두 2000nm 이상이었기 때문에 성형 후의 휘어짐이 더 우수하고, 실시예 20은 최대 표면 높이가 양쪽 표면 모두 5000nm 이상이었기 때문에 성형 후의 휘어짐이 가장 우수했다.
- [0192] 실시예 20, 21, 22, 23, 29는 적층체의 길이 방향 및 폭 방향의 양방향 과단 신도가 30% 이상이었기 때문에 구성체의 성형 추종성이 더 우수하고, 실시예 18, 19, 24~28은 길이 방향과 폭 방향의 양방향의 과단 신도가 38% 이상이었기 때문에 구성체의 성형 추종성이 더 우수했다.
- [0193] (실시예 30, 31)
- [0194] 압출기 1 및 압출기 2를 사용하여 압출기 1에 P1층용 원료, 압출기 2에는 P2층 및 P3층용 원료로서 표 1-3에 나타내는 폴리에스테르종 및 입자 마스터종을 각각 투입해서 용융했다. 이어서, 각 압출기로부터 용융 압출된 수지를 피드 블록으로 유도하고, P2층/P1층/P3층의 순서로 표 1-4에 나타내는 적층비로 적층되도록 합류시켜서 용융 관상 박막을 환상 다이로부터 하방으로 압출한 것 이외에는 실시예 13과 마찬가지로 적층체를 얻었다. 얻어진 구성체의 평가를 한 결과는 표 2-6에 나타낸 바와 같으며, 실시예 30, 31에 대해서는 내디라미네이션, 성형 추종성, 성형체의 주름 억제 및 성형 후의 휘어짐이 모두 우수한 것이 확인되었다.
- [0195] 실시예 30, 31은 최대 표면 높이가 양쪽 표면 모두 2000nm 이상이었기 때문에 성형 후의 휘어짐이 더 우수했다.
- [0196] 실시예 30, 31은 적층체의 길이 방향 및 폭 방향의 양방향 과단 신도가 30% 이상이었기 때문에 구성체의 성형 추종성이 더 우수했다.
- [0197] (비교예 3, 4)
- [0198] 압출기 1 및 압출기 2를 사용하여 각각의 압출기에 표 1-3에 기재된 폴리에스테르종, 입자 마스터를 각각 진공 건조기에서 180℃ 4시간 건조하여 수분을 충분히 제거한 후 280℃에서 용융했다. 이어서, 압출기 1로부터 용융 압출된 층이 금속박과의 접착층이며 P1층, 압출기 2가 금속박과의 비접착층이며 P2층으로 해서 P1층/P2층의 순서로 적층하고, P1층과 P2층이 표 1-4에 나타내는 두께가 되도록 멀티 매니폴드에서 각 층을 합류시켜서 구금으로부터 토출된 수지를 캐스트 드림 상에 냉각 고화해서 적층 시트를 얻은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 적층체를 얻었다.
- [0199] 비교예 3은 금속박(A)과의 비접착면측 표면의 폴리에스테르 필름 최대 표면 조도(SRmax)가 7000nm를 초과하고 있었기 때문에 성형 후의 주름이 불량했다.
- [0200] 비교예 4는 금속박(A)과의 접착면측 표면의 폴리에스테르 필름 최대 표면 조도(SRmax)가 7000nm를 초과하고 있었기 때문에 내디라미네이션이 불량했다.

금속박 (A)	폴리에스테르 필름						
	종류	두께 [μm]	P1층	P2층			
		폴리에스테르 중	입자 마스터 중	입자 마스터 함유량 [질량%]	폴리에스테르 중	입자 마스터 중	입자 마스터 함유량 [질량%]
실시에 1	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	1.6	-	-
실시에 2	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	3.3	-	-
실시에 3	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	1.6	-	-
실시에 4	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	6.6	-	-
실시에 5	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	1.6	-	-
실시에 6	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	10	-	-
실시에 7	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	15	-	-
실시에 8	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 B	10	-	-
실시에 9	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 C	10	-	-
실시에 10	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 D	10	-	-
실시에 11	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 D	44.4	-	-
실시에 12	AL	40	폴리에스테르 B	마스터 A	1.6	-	-
실시에 13	AL	40	폴리에스테르 C	마스터 E	1.6	-	-
실시에 14	AL	40	폴리에스테르 C	마스터 E	10	-	-
실시에 15	AL	40	폴리에스테르 C	마스터 E	15	-	-
실시에 16	AL	40	폴리에스테르 C	마스터 F	10	-	-
실시에 17	AL	40	폴리에스테르 C	마스터 G	10	-	-
실시에 18	AL	40	폴리에스테르 A	-	-	폴리에스테르 A	마스터 A
실시에 19	AL	40	폴리에스테르 A	-	-	폴리에스테르 A	마스터 A
실시에 20	AL	40	폴리에스테르 A	-	-	폴리에스테르 A	마스터 A

[표 1-1]

[0201]

[0202]

[0203]

[표 1-2]

	폴리에스테르 필름			
	P3 종		적층비	필름 중 인자 함유량 [질량%]
	폴리에스테르 중 인자 마스터 중	인자 마스터 함유량 [질량%]		
실시에 1	-	-	-	0.10
실시에 2	-	-	-	0.20
실시에 3	-	-	-	0.10
실시에 4	-	-	-	0.40
실시에 5	-	-	-	0.10
실시에 6	-	-	-	0.60
실시에 7	-	-	-	0.90
실시에 8	-	-	-	0.60
실시에 9	-	-	-	0.60
실시에 10	-	-	-	0.90
실시에 11	-	-	-	4.00
실시에 12	-	-	-	0.10
실시에 13	-	-	-	0.10
실시에 14	-	-	-	0.60
실시에 15	-	-	-	0.90
실시에 16	-	-	-	0.60
실시에 17	-	-	-	0.60
실시에 18	폴리에스테르 A	마스터 A	1:8:1	0.06
실시에 19	폴리에스테르 A	마스터 A	1:8:1	0.12
실시에 20	폴리에스테르 A	마스터 A	1:8:1	0.24

[0204]

[표 1-3]

금속박(A)	폴리에스테르 필름							
	P1층		P2층					
종류	두께 [μm]	폴리에스테르 종	입자 마스터 종	입자 마스터 함유량 [질량%]	폴리에스테르 종	입자 마스터 종	입자 마스터 함유량 [질량%]	
실시에 21	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	5	폴리에스테르 A	마스터 B	0.6
실시에 22	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	10	폴리에스테르 A	마스터 B	0.6
실시에 23	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	20	폴리에스테르 A	마스터 B	0.6
실시에 24	AL	40	폴리에스테르 A	-	-	폴리에스테르 A	마스터 H	5
실시에 25	AL	40	폴리에스테르 A	-	-	폴리에스테르 A	마스터 H	10
실시에 26	AL	40	폴리에스테르 A	-	-	폴리에스테르 A	마스터 H	20
실시에 27	AL	40	폴리에스테르 A	-	-	폴리에스테르 A	마스터 B	5
실시에 28	AL	40	폴리에스테르 A	-	-	폴리에스테르 A	마스터 B	10
실시에 29	AL	40	폴리에스테르 A	-	-	폴리에스테르 A	마스터 B	20
실시에 30	AL	40	폴리에스테르 C	-	-	폴리에스테르 C	마스터 E	10
실시에 31	AL	40	폴리에스테르 C	-	-	폴리에스테르 C	마스터 F	10
실시에 32	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 I	3.5	-	-	-
실시에 33	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 C	27	-	-	-
실시에 34	AL	40	폴리에스테르 C	마스터 J	3.5	-	-	-
실시에 35	AL	40	폴리에스테르 C	마스터 G	27	-	-	-
비교예 1	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	0.8	-	-	-
비교예 2	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	10	-	-	-
비교예 3	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 A	35	폴리에스테르 A	마스터 B	0.1
비교예 4	AL	40	폴리에스테르 A	마스터 B	0.1	폴리에스테르 A	마스터 A	35

[0205]

[0206]

[0207]

[표 1-4]

폴리에스테르 필름					
P3종					
	폴리에스테르 종	입자 마스터 종	입자 마스터 함유량 [질량%]	적층비	필름 중 입자 함유량 [질량%]
실시에 21	폴리에스테르 A	마스터 B	0.6	1:8:1	0.25
실시에 22	폴리에스테르 A	마스터 B	0.6	1:8:1	0.49
실시에 23	폴리에스테르 A	마스터 B	0.6	1:8:1	0.97
실시에 24	폴리에스테르 A	마스터 H	5	1:8:1	0.05
실시에 25	폴리에스테르 A	마스터 H	10	1:8:1	0.10
실시에 26	폴리에스테르 A	마스터 H	20	1:8:1	0.20
실시에 27	폴리에스테르 A	마스터 B	5	1:8:1	0.09
실시에 28	폴리에스테르 A	마스터 B	10	1:8:1	0.18
실시에 29	폴리에스테르 A	마스터 B	20	1:8:1	0.36
실시에 30	폴리에스테르 C	마스터 E	10	1:8:1	0.12
실시에 31	폴리에스테르 C	마스터 F	10	1:8:1	0.18
실시에 32	-	-	-	-	0.14
실시에 33	-	-	-	-	1.60
실시에 34	-	-	-	-	0.14
실시에 35	-	-	-	-	1.60
비교예 1	-	-	-	-	0.05
비교예 2	-	-	-	-	0.60
비교예 3	-	-	-	-	0.25
비교예 4	-	-	-	-	0.25

[0208]

[표 2-1]

적층체의 특성	폴리에스테르 필름 연신 비율		폴리에스테르 필름의 특성					
	파단 신도 [%]		최대 표면 높이 [nm]		파단 신도 [%]		파단 강도 [MPa]	
	MD	TD	금속박(A) 접촉면 SRmax [nm]	금속박(A) 비접촉면 SRmax [nm]	MD	TD	MD	TD
실시예 1	25	25	1560	1535	191	162	230	222
실시예 2	20	20	1890	1825	183	151	235	220
실시예 3	33	33	1560	1544	153	131	265	255
실시예 4	23	23	3650	3520	133	119	245	241
실시예 5	40	40	1603	1655	123	124	305	303
실시예 6	32	32	4026	4122	105	102	265	257
실시예 7	22	22	5075	5150	86	84	243	225
실시예 8	32	32	2321	2256	121	123	278	271
실시예 9	21	23	5244	5123	91	93	244	235
실시예 10	43	41	1570	1546	125	110	288	278
실시예 11	35	34	2305	2287	105	101	265	255
실시예 12	45	47	1603	1610	123	124	335	342
실시예 13	33	33	1623	1658	137	95	210	255
실시예 14	23	23	4089	4154	105	75	205	243
실시예 15	40	40	5105	5165	95	70	203	245
실시예 16	32	32	2361	2410	110	82	210	241
실시예 17	22	22	5360	5420	88	65	205	243
실시예 18	40	42	3520	3450	125	110	278	285
실시예 19	39	40	4010	4200	123	108	275	280
실시예 20	33	35	5523	5688	118	110	272	278

[0209]

[0210]

[표 2-2]

폴리에스테르 필름의 특성								
	P1종 두께 【μm】	P2종 두께 【μm】	P3종 두께 【μm】	150℃ 열 수축률 의 함게값 【%】	200℃ 열 수축률 의 함게값 【%】	내부 헤이즈 【%】	표면 헤이즈 【%】	필름 폭 수축률 【%】
실시에1	25	-	-	0.5	1.4	18.5	2.8	41.2
실시에2	25	-	-	0.4	1.2	25.9	4.1	36.2
실시에3	25	-	-	0.7	2.2	21.5	3.2	42.2
실시에4	25	-	-	0.6	2.0	32.6	3.5	36.8
실시에5	25	-	-	1.5	3.5	22.8	3.6	40.5
실시에6	25	-	-	1.3	2.7	38.2	4.5	34.7
실시에7	25	-	-	1.1	2.2	48.5	5.5	31.0
실시에8	25	-	-	1.1	2.2	15.2	3.5	34.5
실시에9	25	-	-	1.1	2.3	45.3	5.2	34.2
실시에10	25	-	-	1.0	2.2	82.5	1.5	38.0
실시에11	25	-	-	0.9	2.0	92.5	2.5	36.0
실시에12	25	-	-	1.7	4.5	22.5	3.3	40.6
실시에13	25	-	-	0.9	2.2	23.5	3.1	39.5
실시에14	25	-	-	1.0	2.3	41.2	4.6	33.9
실시에15	25	-	-	1.1	2.1	46.2	5.2	26.5
실시에16	25	-	-	1.1	1.9	16.8	3.3	33.5
실시에17	25	-	-	1.3	2.2	43.9	5.3	34.2
실시에18	20	2.5	2.5	2.4	7.1	4.5	2.3	41.5
실시에19	20	2.5	2.5	2.2	6.6	5.8	4.1	40.3
실시에20	20	2.5	2.5	2.0	6.2	7.5	6.8	36.7

[0211]

[0212]

[0213] [표 2-3]

	구성체의 평가				
	내디라미 네이션	구성체의 성형 추종성	구성체의 내형성	성형 후의 주름	2% 신장시 개구부 길이 [mm]
실시예 1	A	B	C	A	35
실시예 2	A	B	B	A	41
실시예 3	A	A	C	A	36
실시예 4	A	B	A	A	45
실시예 5	A	S	C	A	37
실시예 6	A	A	A	A	51
실시예 7	A	B	S	A	92
실시예 8	A	A	A	A	52
실시예 9	A	B	S	A	48
실시예10	A	S	B	A	43
실시예11	A	A	A	A	65
실시예12	A	S	C	A	38
실시예13	A	S	C	A	45
실시예14	A	A	A	A	78
실시예15	A	B	S	A	95
실시예16	A	A	A	A	88
실시예17	A	B	S	A	86
실시예18	A	A	A	A	34
실시예19	A	A	A	A	36
실시예20	A	A	S	A	51

[0214]

[표 2-4]

	적층체의 특성				폴리에스테르 필름의 특성							
	파단 신도 [%]		폴리에스테르 필름 연신 비율		최대 표면 높이 [nm]		파단 신도 [%]		파단 강도 [MPa]			
	MD	TD	세로 방향	폭 방향	금속박(A) 접착면 SRmax [nm]	금속박(A) 비접착면 SRmax [nm]	MD	TD	MD	TD		
실시에 21	35	42	3.8	3.8	1870	1920	125	118	240	250		
실시에 22	30	40	3.8	3.8	1950	1920	120	110	220	238		
실시에 23	25	38	3.8	3.8	1910	1870	105	85	210	220		
실시에 24	44	45	3.8	3.8	1510	1520	118	120	280	290		
실시에 25	43	42	3.8	3.8	1805	1820	128	115	280	285		
실시에 26	40	40	3.8	3.8	2100	2150	116	124	275	282		
실시에 27	39	40	3.8	3.8	1532	1658	127	121	280	285		
실시에 28	39	41	3.8	3.8	2355	2409	123	117	270	278		
실시에 29	32	34	3.8	3.8	4050	4650	115	105	261	278		
실시에 30	34	32	3.8	3.8	4156	4550	118	110	210	220		
실시에 31	30	31	3.8	3.8	2512	2653	110	103	205	218		
실시에 32	36	37	3.8	3.7	1725	1744	115	119	289	280		
실시에 33	22	23	3.8	3.7	6825	6652	88	85	210	225		
실시에 34	35	33	3.5	3.5	1658	1688	132	92	205	243		
실시에 35	22	21	3.5	3.5	6654	6521	88	65	201	221		
비교예 1	41	41	3.8	3.8	850	872	130	125	308	302		
비교예 2	17	16	3.3	3.3	3526	5466	170	155	180	175		
비교예 3	35	34	3.8	3.8	7250	52	110	112	256	258		
비교예 4	33	32	3.8	3.8	55	7450	108	105	264	258		

[0215]

[0216]

[표 2-5]

폴리에스테르 필름의 특성								
	P1층 두께 【μm】	P2층 두께 【μm】	P3층 두께 【μm】	150℃ 열 수축률 의 함계값 【%】	200℃ 열 수축률 의 함계값 【%】	내부 헤이즈 【%】	표면 헤이즈 【%】	필름 폭 수축률 【%】
실시에21	20	2.5	2.5	2.5	7.4	30.6	2.1	36.2
실시에22	20	2.5	2.5	2.4	7.1	35.6	2.2	31.5
실시에23	20	2.5	2.5	2.2	6.8	52.9	2.1	26.8
실시에24	20	2.5	2.5	2.5	7.6	1.5	1.5	41.7
실시에25	20	2.5	2.5	2.4	7.2	1.5	1.5	40.2
실시에26	20	2.5	2.5	2.3	7.5	1.5	1.5	36.8
실시에27	20	2.5	2.5	2.3	6.9	4.3	2.1	40.5
실시에28	20	2.5	2.5	2.2	6.6	5.5	4.2	38.6
실시에29	20	2.5	2.5	2.0	6.3	7.3	6.7	32.6
실시에30	20	2.5	2.5	1.5	5.5	5.7	4.2	38.5
실시에31	20	2.5	2.5	1.5	5.5	5.7	4.3	37.8
실시에32	25	-	-	1.4	3.4	14.2	2.4	40.8
실시에33	25	-	-	1.0	2.1	66.8	6.9	26.2
실시에34	25	-	-	0.8	2.2	16.7	2.8	38.6
실시에35	25	-	-	0.8	1.6	68.2	7.2	25.6
비교예1	25	-	-	-	-	9.5	1.8	41.6
비교예2	25	-	-	-	-	38.5	4.3	34.5
비교예3	3	22	-	-	-	75.8	7.5	38.6
비교예4	22	3	-	-	-	73.5	1.5	37.5

[0217]

[0218]

[0219] [표 2-6]

	구성체의 평가				
	내디라미네이션	구성체의 성형 추종성	구성체의 내휨성	성형 후의 주름	2% 신장시 개구부 길이 [mm]
실시에21	A	A	A	A	53
실시에22	A	A	A	A	68
실시에23	A	A	A	A	91
실시에24	A	S	C	A	35
실시에25	A	S	B	A	42
실시에26	A	S	B	A	52
실시에27	A	A	C	A	41
실시에28	A	A	A	A	45
실시에29	A	A	A	A	68
실시에30	A	A	A	A	65
실시에31	A	A	A	A	63
실시에32	A	A	C	A	37
실시에33	A	B	S	A	98
실시에34	A	A	C	A	46
실시에35	A	B	S	A	97
비교예1	A	A	D	A	32
비교예2	A	C	A	A	53
비교예3	A	A	S	×	38
비교예4	C	A	A	A	37

[0220]

산업상 이용가능성

[0221]

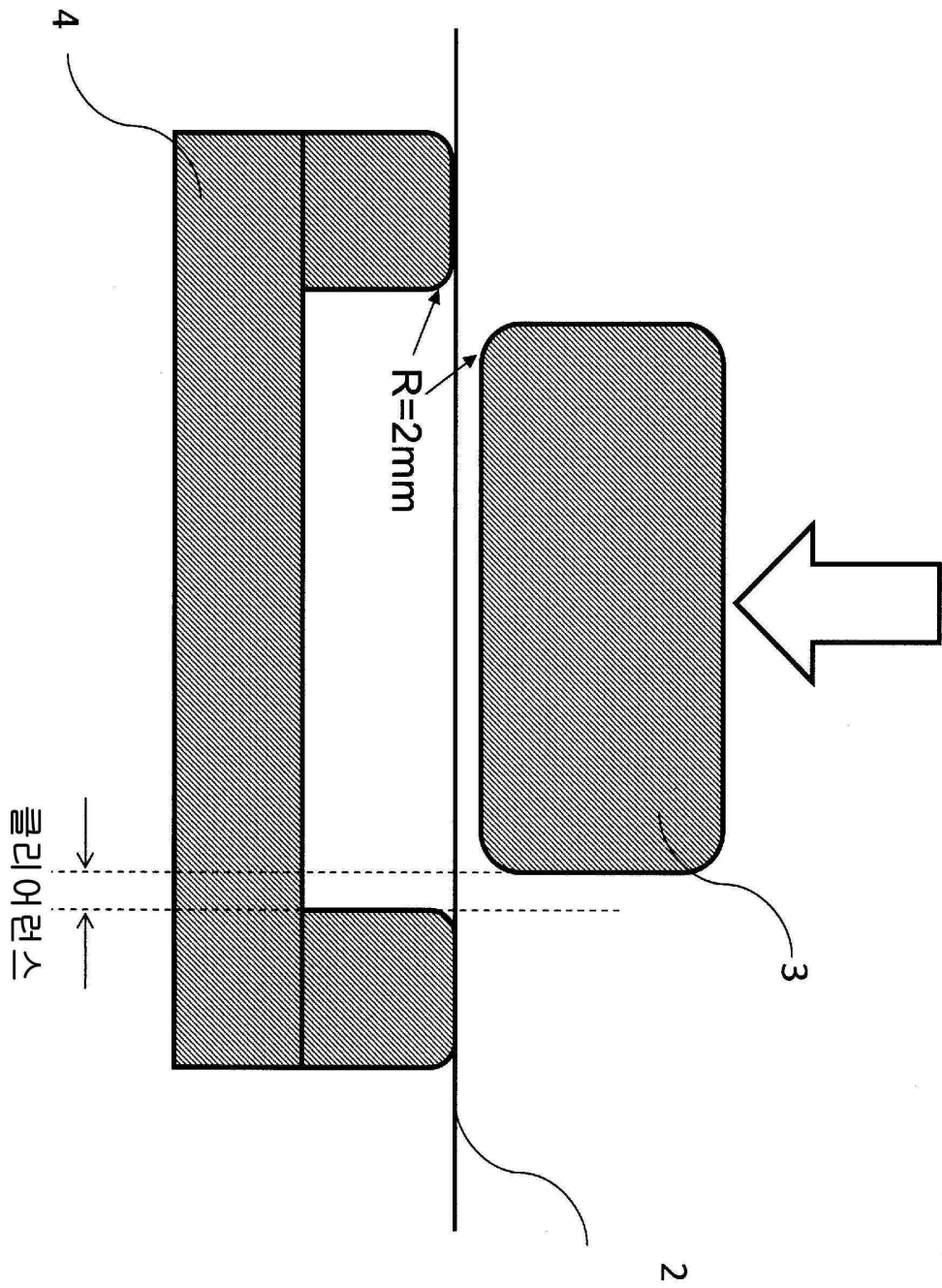
본 발명의 적층체는 금속박과 접하는 폴리에스테르면의 최대 표면 높이를 특정 범위로 함으로써 성형 후의 성형체의 주름 억제 및 내휨성이 우수할 뿐만 아니라 금속박과 폴리에스테르면의 디라미네이션을 억제하고, 또한 적어도 적층체의 한 방향의 과단 신도를 20% 이상으로 함으로써 성형성이 우수하기 때문에 고용량화 대응의 전지 외장용 구성체, 여러 가지 형상에 대응 가능한 의약 포장용 구성체에 적합하게 사용할 수 있다.

부호의 설명

[0222]

- 1 : 성형체
- 2 : 구성체
- 3 : 응형 금형
- 4 : 자형 금형
- 5 : 2% 인장 전의 구성체
- 6 : 2% 인장 후의 구성체

도면2



도면3

