



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월30일
 (11) 등록번호 10-2005305
 (24) 등록일자 2019년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/04 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) *B32B 7/12* (2019.01)
C08G 18/10 (2006.01) *C08G 18/65* (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01) *H01M 2/02* (2015.01)

(52) CPC특허분류
C09J 175/04 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7036344
 (22) 출원일자(국제) 2015년05월25일
 심사청구일자 2016년12월26일
 (85) 번역문제출일자 2016년12월26일
 (65) 공개번호 10-2017-0012417
 (43) 공개일자 2017년02월02일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/064963
 (87) 국제공개번호 WO 2016/021279
 국제공개일자 2016년02월11일

(30) 우선권주장
 JP-P-2014-159865 2014년08월05일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 JP08109236 A*
 KR1020000049149 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쇼와 덴코 가부시카이가이샤
 일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13반 9고

(72) 발명자
코우카 히로토
 일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13반 9고 쇼와 덴코 가부시카이가이샤 나이

후카세 카즈나리
 일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13반 9고 쇼와 덴코 가부시카이가이샤 나이
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 박은주

(54) 발명의 명칭 **금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제, 그 조성물을 사용한 적층체, 전지 외장용 포장재 및 전지 케이스**

(57) 요약

쇄상 폴리올레핀폴리올(a1) 및/또는 수소 첨가 다이머산 유래의 구성단위와 수소 첨가 다이머디올 유래의 구성단위를 갖는 폴리에스테르폴리올(a2), 포화 또는 불포화의 환식 탄화수소 구조와 2개이상의 수산기를 아울러 갖는 수산기 함유 탄화수소 화합물(b), 및 폴리이소시아네이트(c)를 함유하는 성분을 중첨가해서 얻어지는 폴리우레탄 폴리올(A)과, 포화 지방족 및/또는 포화 지환식 폴리이소시아네이트(B)를 갖는 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제 등이다.

(52) CPC특허분류

B32B 15/20 (2013.01)
B32B 7/12 (2019.01)
C08G 18/10 (2013.01)
C08G 18/65 (2013.01)
C09J 175/06 (2013.01)
H01M 2/02 (2019.01)

(72) 발명자

무라타 나오키

일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9
고 쇼와 덴코 가부시키키가이샤 나이

리 후이

일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9
고 쇼와 덴코 가부시키키가이샤 나이

나카가와 야스히로

일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9
고 쇼와 덴코 가부시키키가이샤 나이

도이 미츠루

일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9
고 쇼와 덴코 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

폴리우레탄계 접착제에 사용하는 폴리올로서,

쇄상 폴리올레핀폴리올(a1) 및/또는 수소 첨가 다이머산 유래의 구성단위와 수소 첨가 다이머디올 유래의 구성 단위를 갖는 폴리에스테르폴리올(a2), 포화 또는 불포화의 환식 탄화수소 구조와 2개이상의 수산기를 아울러 갖는 수산기 함유 탄화수소 화합물(b), 및 폴리이소시아네이트(c)를 함유하는 성분을 중첨가해서 얻어지고, 상기 수산기 함유 탄화수소 화합물(b)이 가교 구조를 갖는 포화 또는 불포화 지환 구조를 포함하는 폴리올이고, 상기 수산기 함유 탄화수소 화합물(b) 중의 지환 구조가, 가교 구조를 갖는 지환 구조인, 폴리우레탄폴리올.

청구항 2

쇄상 폴리올레핀폴리올(a1) 및/또는 수소 첨가 다이머산 유래의 구성단위와 수소 첨가 다이머디올 유래의 구성 단위를 갖는 폴리에스테르폴리올(a2), 포화 또는 불포화의 환식 탄화수소 구조와 2개이상의 수산기를 아울러 갖는 수산기 함유 탄화수소 화합물(b), 및 폴리이소시아네이트(c)를 함유하는 성분을 중첨가해서 얻어지는 폴리우레탄폴리올(A)과,

포화 지방족 및/또는 포화 지환식 폴리이소시아네이트(B)를 갖는, 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 수산기 함유 탄화수소 화합물(b)이 가교 구조를 갖는 포화 지환 구조를 포함하는 폴리올인, 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 수산기 함유 탄화수소 화합물(b)이 비스페놀 화합물인, 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.

청구항 5

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트(c)가 포화 지환식 디이소시아네이트인, 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.

청구항 6

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 쇄상 폴리올레핀폴리올(a1)이 실질적으로 불포화 탄화수소 구조를 포함하지 않는 폴리올레핀폴리올인, 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.

청구항 7

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

(b)성분이 (a1) 및 (a2)성분의 총량 100질량부에 대해서 5~100질량부이며, (c)성분에 포함되는 이소시아나토기 수의 비율이 (a1), (a2) 및 (b)성분에 포함되는 수산기수에 대해서 0.5~1.3인, 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.

청구항 8

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 폴리우레탄폴리올(A)에 포함되는 수산기수에 대한 폴리이소시아네이트(B)에 포함되는 이소시아나토기수의

비율이 1~15인, 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.

청구항 9

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

용제(C)를 더 포함하는, 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.

청구항 10

금속박과 수지 필름이 제 2 항 또는 제 3 항에 기재된 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착제층을 개재해서 적층된, 적층체.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 금속박이 알루미늄박이며, 상기 수지 필름이 열융착성 수지 필름을 함유하는, 적층체.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 금속박의 두께가 10~100 μ m이며, 상기 수지 필름의 두께가 9~100 μ m인, 적층체.

청구항 13

제 10 항에 기재된 적층체를 이용하여 얻어지는 전지 외장용 포장재.

청구항 14

제 13 항에 기재된 전지 외장용 포장재를 이용하여 얻어지는, 전지 케이스.

청구항 15

제 13 항에 기재된 전지 외장용 포장재를 딥드로잉 성형 또는 돌출 성형하는, 전지 케이스의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 전지 등의 이차전지의 외장재용의 접착제에 바람직한 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제, 그 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제를 이용하여 제조되는 적층체, 그 적층체를 사용한 전지 외장용 포장재 및 그 전지 외장용 포장재를 성형해서 얻어지는 전지 케이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 노트북, 휴대전화 등의 전자기기는 소형화, 경량화, 박형화가 진행되고 있다. 따라서, 전자기기용의 2차 축전지에 대해서도 고성능화, 경량화, 이동성능의 향상이 요구되고 있으며, 종래의 연축전지 대신에 고에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 전지의 개발이 왕성히 행해지고 있다. 또한, 전기자동차나 하이브리드차의 전원에도 사용가능한 리튬 이온 전지가 실용화되고 있다.

[0003] 리튬 이온 전지에서는 정극재로서 리튬을 포함하는 화합물, 부극재로서 그래파이트나 코크스 등의 탄소재료가 사용된다. 또한 정극 및 부극의 사이에는 탄산 프로필렌, 탄산 에틸렌 등의 침투력을 갖는 비프로톤성의 용매에 전해질로서 LiPF₆, LiBF₄ 등의 리튬염을 용해한 전해액, 또는 그 전해액을 함침시킨 폴리머겔로 이루어지는 전해 질층이 구비되어 있다.

[0004] 종래부터, 전지 케이스용 포장재로서는 외측층으로서의 내열성 수지 연신 필름층과, 알루미늄박층과, 내측층으로서의 열가소성 수지 미연신 필름층을 순차 적층한 적층체가 알려져 있다. 이러한 구조의 전지 케이스용 포장재를 이용하여 얻어지는 전지 케이스의 경우, 전해액과 같은 침투력을 갖는 용매가 전지의 외장에 사용되고 있는 적층체중의 실란트가 되는 필름층을 통과하면, 알루미늄박층과 수지 필름층간의 라미네이트 강도가 저하되어

전해액이 누출되는 원인으로 될 수 밖에 없다. 그 때문에 알루미늄박층과 내측층 사이에 산무수물기 또는 카르복실기, 수산기 등의 이소시아네이트와 반응성을 갖는 관능기를 함유하는 수지와, 다관능 이소시아네이트 화합물을 함유하는 접착제층을 개재해서 접착하는 전지 케이스용 포장재가 개발되어 있다.

[0005] 예를 들면 특허문헌 1에는 프로필렌의 단중합체 또는 프로필렌과 에틸렌의 공중합체에 에틸렌성 불포화 카르복실산 또는 그 무수물을 그래프트 중합시킨 변성 폴리올레핀 수지와 다관능 이소시아네이트 화합물을 유기용매에 용해 또는 분산시킨 용제형 접착제를 이용하여 접착제층을 형성하는 방법이 기재되어 있다.

[0006] 한편, 특허문헌 2에는 폴리올레핀폴리올과 다관능 이소시아네이트 경화제를 필수성분으로 하고, 또한, 열가소성 엘라스토머 및/또는 점착 부여제가 첨가되어 있는 접착제 조성물이, 특허문헌 3에는 다이머 지방산 또는 그 수소 첨가물에 유래하는 소수성 단위를 갖는 폴리에스테르폴리올, 및 그 폴리에스테르폴리올의 이소시아네이트 신장물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종이상의 주체와, 크루드톨릴렌다이소시아네이트, 크루드디페닐메탄다이소시아네이트 및 폴리메틸디페닐메탄다이소시아네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종이상의 폴리이소시아네이트 화합물로 이루어지는 경화제를 포함하는 접착제 조성물이 각각 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2010-92703호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2005-63685호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2011-187385호 공보

발명의 내용

[0008] 그러나, 특허문헌 1의 변성 폴리올레핀 수지는 장기 보존중이나 용제 용해후의 경시변화가 있고, 종종 도포시의 조작성이 불안정해지는 일이 있고, 또한 형성되는 접착제층의 접착력에 불균일이 발생한다는 우려가 있었다. 또한 차량 탑재 용도 등을 상정한 고온에서의 접착력이 떨어진다고 하는 우려도 있었다.

[0009] 또한 특허문헌 2 및 특허문헌 3의 경우에는 비교적 도포시의 조작성이나 접착력은 안정되지만, 적층체중의 실란트가 되는 필름층을 통과해 오는 전해액에 접착제층이 접하면 접착력이 저하되어 전지의 품질이 저하되는 문제가 있었다.

[0010] 본 발명은 이러한 배경기술하에서 완성한 것이며, 그 목적은 우수한 접착력을 갖고, 알루미늄박과 열융착성 수지 필름의 접합용으로서 바람직한 라미네이트용 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제를 제공하는 것에 있다. 또한 본 발명의 다른 목적은 내열성, 내전해액성이 우수하고, 전지 외장용 포장재에 바람직한 금속박과 수지 필름의 적층체를 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 그 밖의 목적은 그 적층체로 이루어지는 전지 외장용 포장재를 이용하여 형성되는 내열성, 내전해액성이 우수한 전지 케이스를 제공하는 것에 있다.

[0011] 즉 본 발명은 이하의 [1] ~ [15] 에 관한 것이다.

[0012] [1] 폴리우레탄계 접착제에 사용하는 폴리올로서,

[0013] 쇠상 폴리올레핀폴리올(a1) 및/또는 수소 첨가 다이머산 유래의 구성단위와 수소 첨가 다이머디올 유래의 구성단위를 갖는 폴리에스테르폴리올(a2), 포화 또는 불포화의 환식 탄화수소 구조와 2개이상의 수산기를 아울러 갖는 수산기 함유 탄화수소 화합물(b), 및 폴리이소시아네이트(c)를 함유하는 성분을 중첨가해서 얻어지는 폴리우레탄폴리올.

[0014] [2] 쇠상 폴리올레핀폴리올(a1) 및/또는 수소 첨가 다이머산 유래의 구성단위와 수소 첨가 다이머디올 유래의 구성단위를 갖는 폴리에스테르폴리올(a2), 포화 또는 불포화의 환식 탄화수소 구조와 2개이상의 수산기를 아울러 갖는 수산기 함유 탄화수소 화합물(b), 및 폴리이소시아네이트(c)를 함유하는 성분을 중첨가해서 얻어지는 폴리우레탄폴리올(A)과, 포화 지방족 및/또는 포화 지환식 폴리이소시아네이트(B)를 갖는 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.

[0015] [3] 상기 수산기 함유 탄화수소 화합물(b)이 가교 구조를 갖는 포화 지환 구조를 포함하는 폴리올인 [2] 에

기재된 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.

- [0016] [4] 상기 수산기 함유 탄화수소 화합물(b)이 비스페놀 화합물인 [2] 또는 [3] 에 기재된 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.
- [0017] [5] 상기 폴리소시아네이트(c)가 포화 지환식 디소시아네이트인 [2] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.
- [0018] [6] 상기 쇄상 폴리올레핀폴리올(a1)이 실질적으로 불포화 탄화수소 구조를 포함하지 않는 폴리올레핀폴리올인 [2] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.
- [0019] [7] (b)성분이 (a1) 및 (a2)성분의 총량 100질량부에 대해서 5~100질량부이며, (c)성분에 포함되는 이소시아나토기수의 비율이 (a1), (a2) 및 (b)성분에 포함되는 수산기수에 대해서 0.5~1.3인 [2] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.
- [0020] [8] 상기 폴리우레탄폴리올(A)에 포함되는 수산기수에 대한 폴리소시아네이트(B)에 포함되는 이소시아나토기수의 비율이 1~15인 [2] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.
- [0021] [9] 용제(C)를 더 포함하는 [2] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제.
- [0022] [10] 금속박과 수지 필름이 [2] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착제층을 개재해서 적층된 적층체.
- [0023] [11] 상기 금속박이 알루미늄박이며, 상기 수지 필름이 열융착성 수지 필름을 함유하는 [10] 에 기재된 적층체.
- [0024] [12] 상기 금속박의 두께가 10~100 μm 이며, 상기 수지 필름의 두께가 9~100 μm 인 [10] 또는 [11] 에 기재된 적층체.
- [0025] [13] [10] ~ [12] 중 어느 하나에 기재된 적층체를 이용하여 얻어지는 전지 외장용 포장재.
- [0026] [14] [13] 에 기재된 전지 외장용 포장재를 이용하여 얻어지는 전지 케이스.
- [0027] [15] [13] 에 기재된 전지 외장용 포장재를 딥드로잉 성형 또는 돌출 성형하는 전지 케이스의 제조 방법.

[0028] (발명의 효과)

[0029] 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제는 접착력이 우수하고, 그 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제를 이용하여 형성되는 금속박과 수지 필름의 적층체는 내열성, 내전해액성이 우수한 점에서 리튬 이온 전지 등의 이차전지의 제작에 사용되는 전지 외장용 포장재의 소재로서 바람직하다. 또한 본 발명의 전지 외장용 포장재를 이용하여 성형되는 전지 케이스는 내열성, 내전해액성이 우수하고, 그것을 사용함으로써 수명이 긴 안전한 이차전지를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제는 쇄상 폴리올레핀폴리올(a1) 및/또는 수소 첨가 다이머 산 유래의 구성단위와 수소 첨가 다이머디올 유래의 구성단위를 갖는 폴리에스테르폴리올(a2), 포화 또는 불포화의 환식 탄화수소 구조와 2개이상의 수산기를 아울러 갖는 수산기 함유 탄화수소 화합물(b), 및 폴리소시아네이트(c)를 함유하는 성분을 중첨가해서 얻어지는 폴리우레탄폴리올(A)과, 포화 지방족 및/또는 포화 지환식 폴리소시아네이트(B)를 함유한다.

[0031] 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제에 있어서, 상기 폴리우레탄폴리올(A)은 주제에 해당되고, 상기 포화 지방족 및/또는 포화 지환식 폴리소시아네이트(B)는 경화제에 해당된다.

[0032] 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제는 금속박과 수지 필름의 접착에 적합하게 사용할 수 있고, 특히 금속박과 수지 필름 라미네이트용의 접착제로서 유용하며, 그 적층체는 전지 외장용 포장재로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0033] 여기에서, 본 명세서에 있어서의 「~」는 「~」라는 기재의 전의 값이상, 「~」라는 기재의 후의 값이하를 의미한다.

[0034] <폴리우레탄폴리올(A)>

- [0035] 본 발명에 사용되는 폴리우레탄폴리올(A)은 상술한 바와 같이 (a1) 및/또는 (a2)성분과, (b)성분과, (c)성분을 함유하는 성분을 중첩가해서 얻어진다.
- [0036] [쇄상 폴리올레핀폴리올(a1)]
- [0037] 본 발명의 「쇄상 폴리올레핀폴리올(a1)」은 지환 구조를 포함하지 않는 폴리올레핀폴리올(a1)을 의미한다.
- [0038] 본 발명에 사용되는 쇄상 폴리올레핀폴리올(a1)(이하, 「폴리올레핀폴리올(a1)」이라고도 한다)은 1종 또는 2종 이상의 올레핀을 중합 또는 공중합시켜서 이루어지는 폴리올레핀 골격과, 2개이상의 수산기를 함유하고, 또한 지환 구조를 갖지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 구체예로서는 폴리부타디엔폴리올, 폴리이소프렌폴리올 등의 폴리디엔폴리올, 폴리디엔폴리올과 폴리올레핀의 그래프트 중합물 및 이들의 폴리디엔폴리올이나 그래프트 중합물의 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종이상 혼합해서 사용할 수 있다. 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착제층의 내전해액성의 관점으로부터는 구조중에 실질적으로 불포화 탄화수소 구조를 포함하지 않는 쇄상 폴리올레핀폴리올이 바람직하고, 예를 들면 상기에 열거한 각종 폴리디엔폴리올이나 그래프트 중합물의 수소 첨가물을 들 수 있다. 이들의 시판품으로서는 예를 들면 GI-1000, GI-2000, GI-3000(모두 니폰 소다 가부시킴이샤제), 에폴(이데미즈 코산 가부시킴이샤제) 등을 들 수 있다.
- [0039] 폴리올레핀폴리올(a1)의 수 평균 분자량은 1000~10,000이 바람직하다. 수 평균 분자량이 1000이상이면, 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착제층의 접착력이 전해액에 접해도 저하되기 어려워지고, 수 평균 분자량이 10,000이하이면, 후술하는 폴리우레탄폴리올(G)의 용제에의 용해성 및, 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제의 도포시의 조작성이 양호하게 된다.
- [0040] 또, 본 발명에 있어서의 수 평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피(쇼와 덴코 가부시킴이샤제, Shodex GPC System-11, 「Shodex」(등록상표))를 이용하여, 하기 조건으로 상온에서 측정하고, 표준 폴리스티렌 검량선을 이용하여 구한 값이다.
- [0041] 컬럼:쇼와 덴코 가부시킴이샤제, KF-806L
- [0042] 컬럼 온도:40℃
- [0043] 시료:시료 폴리머의 0.2질량% 테트라히드로푸란 용액
- [0044] 유량:2ml/분
- [0045] 용리액:테트라히드로푸란
- [0046] 검출기:시차 굴절율계(RI)
- [0047] [수소 첨가 다이머산 유래의 구성단위와, 수소 첨가 다이머디올 유래의 구성단위를 갖는 폴리에스테르폴리올(a2)]
- [0048] 본 발명에 사용되는 수소 첨가 다이머산 유래의 구성단위와, 수소 첨가 다이머디올 유래의 구성단위를 갖는 폴리에스테르폴리올(a2)(이하, 「폴리에스테르폴리올(a2)」이라고도 한다)은 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착제층의 내전해액성의 관점으로부터 수소 첨가 다이머산 유래의 구성단위와, 수소 첨가 다이머디올 유래의 구성단위를 갖는다.
- [0049] 본 명세서에 있어서의 「다이머산」이란 에틸렌성 2중 결합을 갖는 탄소수 14~22의 지방산(이하, 「불포화 지방산 A」라고도 한다)을 2중 결합부에서 반응해서 얻어지는 2량체산을 말한다. 바람직하게는 에틸렌성 2중 결합을 2~4개 갖는 불포화 지방산 A와 에틸렌성 2중 결합을 1~4개 갖는 불포화 지방산 A, 보다 바람직하게는 에틸렌성 2중 결합을 2개 갖는 불포화 지방산 A와 에틸렌성 2중 결합을 1 또는 2개 갖는 불포화 지방산 A를 반응해서 얻어지는 2량체산이다. 상기 불포화 지방산 A로서는 테트라데센산(추주산, 피제테르산, 미리스트올레인산), 헥사데센산(팔미트올레인산 등), 옥타데센산(올레인산, 엘라이딘산, 박센산 등), 에이코센산(가롤레인산 등), 도코센산(에루카산, 세톨레인산, 브라시딘산 등), 테트라데카디엔산, 헥사데카디엔산, 옥타데카디엔산(리놀산 등), 에이코사디엔산, 도코사디엔산, 옥타데카트리엔산(리놀렌산 등), 에이코사테트라엔산(아라키돈산 등) 등을 들 수 있고, 올레인산 또는 리놀산이 가장 바람직하다. 얻어지는 다이머산은 통상 2중 결합의 결합부위나 이성화에 의해 구조가 다른 다이머산 혼합물이며, 분리해서 사용해도 좋지만, 그대로 사용할 수 있다. 또한, 얻어지는 다이머산은 소량의 모노머산(예를 들면 6중량%이하, 특히 4중량%이하)이나 트리머산이상의 폴리머산 등(예를

들면 6중량%이하, 특히 4중량%이하)을 함유하고 있어도 좋다.

- [0050] 본 명세서에 있어서의 「수소 첨가 다이머산」이란 상기 다이머산의 탄소-탄소 2중 결합을 수소화해서 얻어지는 포화 디카르복실산을 말한다. 수소 첨가 다이머산의 시판품으로서는 예를 들면 EMPOL1008 및 EMPOL1062(모두 BASF사제), PRIPOL1009 등(쿠로다사제) 등을 들 수 있다.
- [0051] 본 발명에 있어서의 「수소 첨가 다이머디올」이란 상기 다이머산, 상기 수소 첨가 다이머산 및 그 저급 알콜 에스테르의 적어도 1종을 촉매존재 하에서 환원하고, 다이머산의 카르복실산 또는 카르복실레이트 부분을 알콜로 하고, 원료에 탄소-탄소 2중 결합을 갖는 경우에는 그 2중 결합을 수소화한 디올을 주성분으로 한 것이다. 수소 첨가 다이머디올의 시판품으로서는 예를 들면 Sovermo1908(BASF사제)이나 PRIPOL2033 등(쿠로다사제)을 들 수 있다.
- [0052] 본 발명에 사용되는 폴리에스테르폴리올(a2)은 상기 수소 첨가 다이머산을 필수성분으로 하는 산성분과, 상기 수소 첨가 다이머디올을 필수성분으로 하는 알콜 성분을 에스테르화 촉매의 존재 하에서 축합반응을 행함으로써 제조할 수 있다. 또는 상기 수소 첨가 다이머산의 저급 알킬에스테르를 필수성분으로 하는 에스테르 성분과, 상기 수소 첨가 다이머디올을 필수성분으로 하는 알콜 성분을 에스테르 교환 촉매의 존재 하에서 에스테르 교환반응을 행함으로써도 제조할 수 있다.
- [0053] [포화 또는 불포화의 환식 탄화수소 구조와 2개이상의 수산기를 아울러 갖는 수산기 함유 탄화수소 화합물(b)]
- [0054] 본 발명에 사용되는 포화 또는 불포화의 환식 탄화수소 구조와 2개이상의 수산기를 아울러 갖는 수산기 함유 탄화수소 화합물(b)(이하, 「수산기 함유 환식 탄화수소(b)」라고도 한다)은 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착제층의 내전해액성의 관점으로부터 불포화 또는 포화 지환식 탄화수소 구조와 2개이상의 수산기를 갖고, 그 밖의 부분의 구조가 탄화수소로 이루어지는 화합물이면 특별히 제한은 없다.
- [0055] 포화 환식 탄화수소 구조로서는 시클로펜탄 골격, 시클로헥산 골격, 시클로헵탄 골격 등의 시클로알칸 골격, 노르보르난 골격, 아다만탄 골격, 트리시클로데칸 골격 등의 가교 구조를 갖는 포화 지환 구조 등을 들 수 있고, 그러한 구조를 갖는 수산기 함유 환식 탄화수소(b)로서는 시클로펜탄디올, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 노르보르난디올, 아다만탄디올, 트리시클로데칸디메탄올 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종이상 혼합해서 사용할 수 있다. 바람직하게는 가교 구조를 갖는 포화 지환 구조를 포함하는 것이며, 노르보르난디올, 아다만탄디올, 트리시클로데칸디메탄올 등을 바람직한 예로서 들 수 있다. 이들의 시판품으로서는 아다만탄트리올(이데미즈 코산 가부시키가이샤 제품, 미즈비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 제품), TCD 알콜 DM(옥세아사제) 등을 들 수 있다.
- [0056] 불포화 환식 탄화수소 구조로서는 시클로펜텐 골격, 시클로헥센 골격, 시클로헵텐 골격, [4n]아놀렌 골격 등의 시클로알켄 골격, 벤젠 골격, 나프탈렌 골격, 안트라센 골격, 아줄렌 골격, [4n+2]아놀렌 골격 등의 공역환 구조, 디시클로펜타디엔 골격 등의 가교 구조를 갖는 불포화 지환 구조 등을 들 수 있고, 그러한 구조를 갖는 폴리올(b)로서는 시클로헥센디올, 비페놀, 비스페놀, 나프탈렌디올, 디시클로펜타디엔디메탄올 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종이상 혼합해서 사용할 수 있다. 바람직하게는 비스페놀이며, 비스페놀 A, 비스페놀 B, 비스페놀 C, 비스페놀 E, 비스페놀 F, 비스페놀 G, 비스페놀 Z 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 비스페놀 A이다.
- [0057] [폴리이소시아네이트(c)]
- [0058] 본 발명에 사용하는 폴리이소시아네이트(c)로서는 이소시아나토기를 2개이상 함유하는 화합물, 또는 그 다량체이면 특별히 제한은 없다. 예를 들면 1,4-시클로헥산다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이트), 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 노르보르난다이소시아네이트 등의 포화 지환식 다이소시아네이트, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-다이소시아네이트, 1,3-크실릴렌다이소시아네이트, 1,4-크실릴렌다이소시아네이트 등의 방향족 다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 지방족 다이소시아네이트, 또 이들의 아로파네이트화 다량체, 이소시아누레이트화물, 뷰렛 변성물 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종이상 혼합해서 사용할 수 있다. 바람직하게는 포화 지환식 다이소시아네이트이며, 1,4-시클로헥산다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이트), 1,3-비스(이소시아나토

메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 노르보르난다이소시아네이트 등을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 이소포론다이소시아네이트(3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트), 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이트) (별명:디시클로헥실메탄-4,4'-다이소시아네이트)이다. 이들의 시판품으로서 는 데스모듈 I, 데스모듈 W(각각 바이엘사제), IPDI, H12MDI(각각 테곳사사제) 등을 들 수 있다.

[0059] [폴리우레탄폴리올(A)의 제조 방법]

[0060] 본 발명에 사용하는 폴리우레탄폴리올(A)의 제조 방법으로서 는 디부틸주석디라우레이트, 디옥틸주석디라우레이트, 비스무스트리2-에틸헥사노에이트, 지르코늄테트라아세틸아세토네이트와 같은 공지의 우레탄화 촉매의 존재 하 또는 비존재 하에서 폴리올레핀폴리올(a1) 및/또는 폴리에스테르폴리올(a2)과, 수산기 함유 환식 탄화수소 화합물(b)과, 폴리아이소시아네이트(c)를 증첨가 반응시킴으로써 행할 수 있다. 촉매의 존재 하에서 반응시킨 쪽 이 반응시간을 단축하는 의미에서는 바람직하다. 또 이 촉매는 폴리우레탄폴리올(A)과 포화 지방족 및/또는 포 화 지환식 폴리아이소시아네이트(B)가 반응해서 경화할 때의, 경화 촉진제로서도 작용하므로 존재하는 것이 바람 직하다. 단, 너무 많이 사용하면, 최종적으로 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제로서의 물성에 악영향 을 미칠 가능성이 있으므로, 사용량은 (a1), (a2), (b) 및 (c)성분의 총량 100질량부에 대해서 0.001~1질량부 인 것이 바람직하고, 0.005~0.5질량부가 보다 바람직하고, 0.01~0.3질량부가 더욱 바람직하다. 또 증첨가의 반응은 폴리올레핀폴리올(a1) 및/또는 폴리에스테르폴리올(a2)과, 수산기 함유 환식 탄화수소 화합물(b)과, 폴 리아이소시아네이트(c)를 모두 한번에 반응시켜도 좋고, 폴리올레핀폴리올(a1) 및/또는 폴리에스테르폴리올(a2)과, 수산기 함유 환식 탄화수소 화합물(b)을 각각 따로따로, 또는 적당히 조합해서 폴 리아이소시아네이트(c)와 반응시킨 후, 모든 성분을 혼합해서 더 반응시켜도 좋다. 후자의 방법은 예를 들면 수산기 함유 환식 탄화수소 화합물(b)과 폴리아이소시아네이트(c)를 반응시켜서 폴리우레탄폴리아이소시아네이트를 얻은 후, 폴리올레핀폴리올(a1) 및/또는 폴리에스테르폴리올(a2)을 반응시켜서 폴리우레탄폴리올(A)을 얻는다는 방법 을 들 수 있다.

[0061] 또한 이 증첨가의 반응은 용매중에서 행해도 좋다. 사용하는 용매에 특별히 제한은 없지만, 후술하는 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제에 포함할 수 있는 용제(C)와 같은 것을 사용하면, 용매 증류제거 등 의 공정을 생략할 수 있어 보다 저비용이며 또한 환경부하를 억제해서 제조할 수 있다.

[0062] 폴리우레탄폴리올(A)을 제조할 때의 (a1), (a2) 및 (b)성분에 포함되는 수산기수에 대한 폴리아이소시아네이트 (c)에 포함되는 이소시아나토기수의 비율(이하 「NCO/OH비」라고도 한다)은 0.5~1.3인 것이 바람직하고, 0.7~ 1.2인 것이 보다 바람직하고, 0.8~1.1인 것이 더욱 바람직하다. 0.5이상이면, 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착제층의 접착력이 전해액에 접해도 저하되기 어려워지고, 1.3이하이면, 폴리우레탄폴리올(A) 제조시의 겔화가 일어나기 어렵고, 또 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착 제의 도포시의 조작성이 양호하게 된다. 또 각 폴리올 성분 에 포함되는 수산기수는 JIS K 1557-1과 같은 적정법 이나, JIS K 1557-6과 같은 분광법 등 공지의 방법으로 구할 수 있다. 후술하는 실시예에 있어서는 JIS K 1557- 1(적정법)을 사용했다. 각 이소시아네이트 성분에 포함되는 이소시아나토기수는 JIS K 6806과 같은 적정법 등 공 지의 방법으로 구할 수 있다.

[0063] 폴리우레탄폴리올(A)을 제조할 때의 (a1) 및 (a2)성분의 총량 100질량부에 대한 수산기 함유 환식 탄화수소 화 합물(b)의 비율은 5~100질량부인 것이 바람직하고, 10~50질량부인 것이 보다 바람직하고, 10~45질량부인 것 이 더욱 바람직하다. 5질량부이상이면, 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착제층의 접착력이 전해액에 접해도 저하되기 어려워지고, 100질량부이하이면, 폴리우레탄폴리올(A)의 용제에 의 용해성 및, 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제의 도포시의 조작성이 양호하게 된다.

[0064] <포화 지방족 및/또는 포화 지환식 폴리아이소시아네이트(B)>

[0065] 본 발명에 있어서의 포화 지방족 및/또는 포화 지환식 폴리아이소시아네이트(B)(이하, 「폴리아이소시아네이트(B)」라고도 한다)는 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제에 경화제로서 배합하는 것이며, 전술의 폴리우레탄폴리올(A) 제조시의 원료로서 기재한 폴리아이소시아네이트(c)와는 구별해서 기재한다.

[0066] 본 발명에 사용하는 포화 지방족 및/또는 포화 지환식 폴리아이소시아네이트(B)는 2개이상의 이소시아나토기로 이 루어지는 화합물 또는 이들의 다량체이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 지방족 다이소시 아네이트, 1,4-시클로헥산다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이 트), 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 노르보르난다이소시아네

이트 등의 포화 지환식 디이소시아네이트, 또 이들의 아로파네이트화 다량체, 이소시아누레이트화물, 뷰렛 변성물 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종이상 혼합해서 사용할 수 있다. 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착체층의 내전해액성의 관점으로부터 포화 지방족 디이소시아네이트와 포화 지환식 디이소시아네이트의 조합, 및, 포화 지환식 디이소시아네이트만이 보다 바람직하다.

[0067] 폴리우레탄폴리올(A)에 대한 폴리이소시아네이트(B)의 NCO/OH비는 1~20이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하고, 1~13이 더욱 바람직하다. NCO/OH비가 1이상이면, 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착체층의 특히 수지 필름에 대한 접착력이 양호해지고, NCO/OH비가 20이하이면, 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착체층의 접착력이 전해액에 접해도 저하되기 어려워진다.

[0068] <용제(C)>

[0069] 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제는 용제(C)를 포함해도 좋다. 용제(C)는 폴리우레탄폴리올(A) 및 폴리이소시아네이트(B)를 용해 또는 분산가능한 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 유기용제, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등의 지환식계 유기용제, n-헥산, n-헵탄 등의 지방족계 유기용제, 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 아세트산 부틸 등의 에스테르계 유기용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤 등의 케톤계 유기용제 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종이상 혼합해서 사용할 수 있다.

[0070] 이들 중에서는 특히 폴리우레탄폴리올(A)의 용해성의 견지로부터 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 아세트산 부틸, 톨루엔, 메틸시클로헥산, 메틸에틸케톤이 바람직하고, 톨루엔, 메틸에틸케톤이 보다 바람직하다.

[0071] 용제(C)의 함유량은 (A), (B) 및 (C)성분으로 이루어지는 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제 100질량부가 대해서 40~95질량부가 바람직하고, 50~95질량부인 것이 보다 바람직하고, 80~90질량부인 것이 더욱 바람직하다. 40질량부이상이면, 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제의 도포시의 조작성이 양호하게 되고, 95질량부이하이면, 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제를 도포·경화해서 얻어지는 적층체의 두께 제어성이 양호하게 된다.

[0072] <기타 성분>

[0073] 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제는 필요에 따라서 반응 촉진제, 점착 부여제, 가소제 등의 첨가제를 함유하고 있어도 좋다. 반응 촉진제는 폴리우레탄폴리올(A) 및 폴리이소시아네이트(B)의 반응을 촉진시키기 위한 것이며, 예를 들면, 유기 주석 화합물인 디옥틸주석디라우레이트, 디옥틸주석디아세테이트나, 제3급 아민인 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 디메틸아닐린, 디메틸파라톨루이딘, N,N-디(β-히드록시에틸)-p-톨루이딘 등을 들 수 있다. 이들의 반응 촉진제는 단독 또는 2종이상을 병용할 수 있다.

[0074] 상기 점착 부여제로서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면 천연계에서는 폴리테르펜계 수지, 로진계 수지 등을 들 수 있고, 석유계에서는 나프타의 분해유류분으로부터 얻어지는 지방족(C5)계 수지, 방향족(C9)계 수지, 공중합(C5/C9)계 수지, 지환족계 수지 등을 들 수 있다. 또한 이들 수지의 2중 결합부분을 수소화한 수소첨가 수지를 들 수 있다. 이 점착 부여제는 1종만 사용해도 좋고, 2종이상을 병용해도 좋다. 상기 가소제로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 폴리이소프렌, 폴리부텐 등의 액상 고무, 프로세스 오일 등을 들 수 있다.

[0075] 또한 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면, 산변성 폴리올레핀 수지 등의 열가소성 수지나 열가소성 엘라스토머를 함유시켜도 좋다. 배합할 수 있는 열가소성 수지 및 열가소성 엘라스토머로서는 예를 들면 에틸렌-아세트산 비닐 공중합 수지, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합 수지, SEBS(스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌), SEPS(스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌) 등을 들 수 있다.

[0076] (적층체)

[0077] 본 발명의 적층체는 금속박과 수지 필름을 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제(이하, 단지 「본 발명의 라미네이트용 접착제」라고 하는 일이 있다.)로부터 얻어지는 접착체층을 개재해서 접합한 것이다. 또 본 발명의 적층체내에 금속박과 수지 필름을 본 발명의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착체층을 개재해서 접합한 층이 포함되면, 그 외에 금속박끼리 및/또는 수지 필름끼리가 본 발명의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착체층을 개재해서 접합한 층을 포함해도 좋다. 이 접합 방법은 히트 라미네이션 방식이나 드라이 라미네이션 방식 등의 공지의 방법을 사용할 수 있다. 히트 라미네이션 방식이란 용제(C)를 포함하지 않는

본 발명의 라미네이트용 접착제를 접착제층에 접하는 층표면에서 가열 용융, 또는 접착제층에 접하는 층과 함께 가열 압출함으로써 적층체의 층간에 개재시켜서 접착제층을 형성하는 방식이다. 또한 드라이 라미네이션 방식이란 용제(C)를 포함하는 본 발명의 라미네이트용 접착제를 접착제층에 접하는 층표면에 도포, 건조시킨 후에 다른쪽의 층과 겹쳐서 압착함으로써, 적층체의 층간에 개재시켜서 접착제층을 형성하는 방식이다.

[0078] 본 발명의 적층체의 용도는 특별히 한정되지 않지만, 유용한 용도로서 포장 용도를 들 수 있다. 이 적층체에 포장되는 내용물로서는 산, 알칼리, 유기용매 등이 포함되어 있는 액상물, 예를 들면 페티(두꺼운 코팅용 페티, 얇은 코팅용 페티 등), 도료(유성 도료 등), 래커(클리어 래커 등), 자동차용 컴파운드 등의 용제계의 것 등을 들 수 있다. 또한 이 적층체는 리튬 이온 전지의 전해액을 포장하는데에도 바람직한 점에서 전지 외장용 포장재로서 사용할 수 있고, 또한 바람직하다. 전지 외장용 포장재로서 사용하는 경우에는 금속박이 알루미늄박이며 또한, 수지 필름이 열융착성 수지 필름을 포함하고, 또 알루미늄박의 외측에 내열성 수지 필름으로 이루어지는 외층이 설치되는 것이 바람직하다.

[0079] (전지 외장용 포장재)

[0080] 본 발명의 전지 외장용 포장재는 본 발명의 적층체의 금속박의 외측에 내열성 수지 필름으로 이루어지는 외층을 설치한 것이다. 또한 필요에 따라서, 기계적 강도나 내전해액성 등의 특성을 높이기 위해서 제1중간 수지층 또는/ 및 제2중간 수지층 등을 부가한 구성으로 할 수 있다. 바람직한 형태로서는 구체적으로 다음과 같은 구성으로 할 수 있다. 또, 접착제층은 「본 발명의 라미네이트용 접착제로부터 얻어지는 접착제층」을 의미하고, 금속박층을 알루미늄박층으로서 예시하고 있다.

[0081] (1)외층/알루미늄박층/접착제층/수지 필름층

[0082] (2)외층/제1중간 수지층/알루미늄박층/접착제층/수지 필름층

[0083] (3)외층/알루미늄박층/ 제2중간 수지층/접착제층/수지 필름층

[0084] (4)외층/ 제1중간 수지층/알루미늄박층/ 제2중간 수지층/접착제층/수지 필름층

[0085] (5)코트층/외층/알루미늄박층/접착제층/수지 필름층

[0086] (6)코트층/외층/제1중간 수지층/알루미늄박층/접착제층/수지 필름층

[0087] (7)코트층/외층/알루미늄박층/ 제2중간 수지층/접착제층/수지 필름층

[0088] (8)코트층/외층/제1중간 수지층/알루미늄박층/제2중간 수지층/접착제층/수지 필름층

[0089] 상기에 있어서, 제1중간 수지층으로서는 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지 또는 폴리에틸렌 수지 등이 전지 외장용 포장재의 기계적 강도를 향상시키는 목적으로 사용된다. 제2중간 수지층으로서는 제1중간 수지층과 마찬가지로 폴리아미드 수지, 폴리에스테르 수지 또는 폴리에틸렌 수지나 폴리프로필렌 등의 열접착성 압출 수지가 주로 내전해액성을 향상시키는 목적으로 사용된다. 수지 필름층은 단층의 수지 필름, 복층의 수지 필름(2층의 공압출 또는 3층의 공압출 등에 의해 제조한다)을 사용할 수 있다. 또한 제2중간 수지층도 단층의 수지 필름이나 복층의 공압출 수지 필름을 사용할 수 있다. 제1중간 수지층 및 제2중간 수지층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 이들을 설치하는 경우에는 통상 0.1~30 μ m정도이다.

[0090] (외층의 내열성 수지 필름)

[0091] 외층에 사용하는 수지 필름은 내열성, 성형성, 절연성 등이 우수한 것이며, 폴리아미드(나일론) 수지 또는 폴리에스테르 수지의 연신 필름이 일반적으로 사용된다. 이 외층 필름의 두께는 9~50 μ m정도이며, 9 μ m미만에서는 포장재의 성형을 행할 때에 연신 필름의 신장이 부족하고, 알루미늄박에 네킹이 발생하여 성형 불량일 일어나기 쉽다. 한편, 50 μ m를 초과하는 두께의 경우에는 특별히 성형성의 효과가 향상되는 것은 아니고, 반대로 체적 에너지 밀도를 저하시킴과 아울러 비용상승으로 이어질 뿐이다. 외층 필름의 두께는 10~40 μ m정도인 것이 보다 바람직하고, 20~30 μ m인 것이 더욱 바람직하다.

[0092] 이 외층에 사용하는 필름으로서는 연신 필름의 연신 방향을 0°로 한 경우에 있어서의 0° , 45° , 90° 의 3방향의 각각이 인장 방향이 되도록 필름을 소정의 크기로 잘라내고, 인장시험을 행했을 때에 그 인장 강도가 150N/mm²이상, 바람직하게는 200N/mm²이상, 더욱 바람직하게는 250N/mm²이상이며, 또한 3방향의 인장에 의한 신장이 80% 이상, 바람직하게는 100%이상, 더욱 바람직하게는 120%이상인 것을 사용하는 것이 보다 샤프한 형상을 얻는 점에 있어서 바람직하다. 인장 강도가 150N/mm²이상, 또는 인장에 의한 신장이 80%이상임으로써 상기 효과가 충분

히 발휘된다. 또, 인장 강도 및 인장에 의한 신장의 값은 필름의 인장시험(시험편의 길이 150mm×폭 15mm×두께 9~50 μ m, 인장 속도 100mm/min)에 있어서의 파단까지의 값이다. 시험편은 3방향에 대해서 각각 잘라낸다.

[0093] (금속박)

[0094] 금속박은 수증기 등에 대한 배리어성의 역할을 담당하는 것으로, 재질로서는 순 알루미늄계 또는 알루미늄-철계 합금의 0재(연질재)가 일반적으로 사용되고, 또한 바람직하다. 알루미늄박의 두께로서는 가공성의 확보 및 산소나 수분의 포장내에의 침입을 방지하는 배리어성 확보를 위해서 10~100 μ m정도가 바람직하다. 알루미늄박의 두께가 10 μ m미만인 경우에는 성형시에 있어서 알루미늄박의 파단이 생기거나, 핀홀이 발생하거나 해서 산소나 수분의 침입의 우려가 있다. 한편, 알루미늄박의 두께가 100 μ m를 초과한 경우에는 성형시의 파단의 개선 효과나 핀홀 발생 방지 효과가 현격히 향상되는 것은 아니고, 단지 포장재의 총두께가 두껍고, 질량이 증가하고, 체적 에너지 밀도가 저하한다. 알루미늄박은 일반적으로 30~50 μ m정도의 두께의 것이 사용되고, 40~50 μ m의 두께의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 알루미늄박에는 수지 필름과의 접착성 향상이나 내식성 향상을 위해서 실란 커플링제나 티타늄 커플링제 등의 언더코트 처리, 크로메이트 처리 등의 화성 처리를 해 두는 것이 바람직하다.

[0095] (수지 필름)

[0096] 수지 필름으로서의 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 말레산 변성 폴리프로필렌, 에틸렌-아크릴레이트 공중합체 또는 아이오노머 수지 등의 열융착성 수지 필름이 바람직하다. 이들 수지는 히트 시일성을 갖고, 부식성이 강한 리튬 2차전지의 전해액 등에 대한 내약품성을 향상시키는 역할을 담당하는 것이다. 이들의 필름 두께는 9~100 μ m가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~80 μ m이며, 40~80 μ m인 것이 가장 바람직하다. 수지 필름의 두께가 9 μ m이상이면, 충분한 히트 시일 강도가 얻어지며, 전해액 등에 대한 내식성이 양호하게 된다. 수지 필름의 두께가 100 μ m이하이면, 전지 외장용 포장재의 강도가 충분하며 또한, 성형성이 양호하게 된다.

[0097] (코트층)

[0098] 본 발명의 전지 외장용 포장재는 외층 위에 코트층을 형성해도 좋다. 코트층의 형성법으로서 가스 배리어성의 폴리머를 코트하는 방법, 알루미늄 금속이나 산화 규소·산화 알루미늄 등의 무기 산화물을 증착하고, 금속 및 무기물의 박막을 코트하는 방법 등이 있다. 코트층을 형성함으로써, 수증기 및 그 밖의 가스 배리어성이 보다 우수한 적층체가 얻어진다.

[0099] (전지 케이스)

[0100] 본 발명의 전지 케이스는 본 발명의 전지 외장용 포장재를 성형함으로써 얻어진다. 본 발명의 전지 외장용 포장재는 내전해액성이나 내열성, 수증기 및 그 밖의 가스 배리어성이 우수하고, 이차전지, 특히 리튬 이온 전지용 전지 케이스로서 바람직하게 사용된다. 또한 본 발명의 전지 외장용 포장재는 성형성이 매우 양호하기 때문에, 공지의 방법에 따라서 성형함으로써, 본 발명의 전지 케이스를 간편하게 얻을 수 있다. 성형의 방법은 특별히 한정되지 않지만, 딥드로잉 성형 또는 돌출 성형에 의해 성형하면, 복잡한 형상이나 치수정밀도가 높은 전지 케이스를 제작할 수 있다.

[0101] 실시예

[0102] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 하등 제한되는 것은 아니다.

[0103] (합성예 1)

[0104] 교반기, 수분리기가 부착된 반응 용기중에 수소 첨가 다이머디올로서 「Sovermo1908」(BASF사제)을 220.00g, 수소 첨가 다이머산으로서 「EMPOL1008」(BASF사제)을 230.00g, 촉매인 부틸주석디라우레이트로서 「KS-1260」(사카이 가가쿠 고교제)을 0.10g 투입하고, 약 240 $^{\circ}$ C, 상압 하에서 시작해서 축합수를 유출시키면서 감압하면서 탈수 에스테르화 반응을 행하고, 폴리에스테르폴리올(이하, 폴리에스테르폴리올(1)이라고 기재한다.)을 얻었다.

[0105] (합성예 2)

[0106] 교반 장치, 온도계 및 콘덴서를 구비한 반응 용기중에 비스페놀A(신닛테츠 가가쿠제, 화합물명 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판)를 23.29g, 「KS-1260」(사카이 가가쿠 고교제, 디부틸주석디라우레이트)을 0.01g 및 「테스모듈I」(바이엘사제 이소포론디아소시아네이트)를 34.02g, 메틸에틸케톤을 113.13g 투입하고, 교반하면서 오일배스를 사용하여 85~90 $^{\circ}$ C로 승온했다. 그 후에 2.5시간 교반하면서 반응을 계속해서 폴리우레탄폴리아소시아네이트

트(이하, 폴리우레탄폴리이소시아네이트(2)라고 기재한다.)의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다.

- [0107] (합성예 3)
- [0108] 비스페놀A 대신에 비스페놀F(혼수 가가쿠 고교제) 20g을 사용한 이외는 합성예 2와 동일하게 해서 폴리우레탄폴리이소시아네이트(이하, 폴리우레탄폴리이소시아네이트(3)이라고 기재한다.)의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다.
- [0109] (합성예 4)
- [0110] 교반 장치, 온도계 및 콘덴서를 구비한 반응 용기중에 폴리에스테르폴리올(1)을 112.50g, 「TCD 알콜 DM」(옥세아사제, 트리시클로데칸디메탄올) 12.50g, 히드로키논모노메틸에테르(와코 준야쿠 고교제)를 0.04g, 「KS-1260」(사카이 가가쿠 고교제, 디부틸주석디라우레이트)을 0.03g 및, 「데스모듈W」(바이엘사제, 메틸렌비스(4-시클로헥실이소시아네이트))를 28.97g, 톨루엔을 70g 투입하고, 교반하면서, 오일배스를 이용하여 85~90℃로 승온했다. 그 후에 2.5시간 교반하면서 반응을 계속했다. 그 후에 적외 흡수 스펙트럼을 측정하고, 이소시아나토기의 흡수가 소실되어 있는 것을 확인해서 반응을 종료하고, 또한 톨루엔을 636.5g 투입해서 교반 용해하고, 폴리우레탄폴리올(이하, 폴리우레탄폴리올(4)라고 기재한다.)의 톨루엔 용액(고형분 농도 18질량%)을 얻었다.
- [0111] (합성예 5~10, 비교 합성예 11~13)
- [0112] 합성예 3과 동일한 방법으로, 표 2에 나타내는 바와 같은 성분, 양으로 합성을 행하고, 폴리우레탄폴리올(4)~(13)의 톨루엔 용액 또는 톨루엔과 메틸에틸케톤의 혼합 용매 용액(고형분 농도 18질량%)을 얻었다.
- [0113] 표 2 중, GI-1000, GI-2000은 니폰 소다제 수소 첨가 폴리부타디엔폴리올, G-1000은 니폰 소다제 폴리부타디엔폴리올, 14BG는 미츠비시 가가쿠제 1,4-부탄디올이다.
- [0114] 합성예 1~10 및 비교 합성예 11~13에 대해서 표 1, 2에 나타낸다.
- [0115] (실시에 1)
- [0116] 합성예 4에서 얻은 폴리우레탄폴리올(4)의 톨루엔 용액 33.33g(고형분 6.00g, 톨루엔 27.33g)에 「듀라네이트 TKA-100」(아사히 카세이 케미컬즈 가부시키가이샤제, 헥사메틸렌디이소시아네이트이소시아누레이트화물) 0.34g, 톨루엔 15.08g을 첨가해서 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제 1을 조제했다. 이어서, 이 라미네이트용 접착제 1을 사용해서 이하와 같이 해서 외층/외층용 접착제/알루미늄박층/라미네이트용 접착제 1/수지 필름의 구조를 갖는 전지 외장용 포장재를 드라이 라미네이션 방식으로 제조했다.
- [0117] 외층:연신 폴리아미드 필름(두께 25 μ m)
- [0118] 외층용 접착제:우레탄계 드라이 라미네이트용 접착제(도요 모톤 가부시키가이샤 제품:AD502/CAT10, 도포량 3g/m²(도포시))
- [0119] 알루미늄박층:알루미늄-철계 합금의 알루미늄박(AA규격 8079-0재, 두께 40 μ m)
- [0120] 라미네이트용 접착제 1:상기 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제 1(도포량:건조후의 두께가 2 μ m)
- [0121] 수지 필름:미연신 폴리프로필렌 필름(두께 30 μ m)
- [0122] (실시에 2~7, 비교예 1~5)
- [0123] 실시예 1과 동일한 방법으로, 표 3에 나타내는 바와 같은 성분, 양으로 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제 2~12의 조제를 행하고, 각각의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제를 이용하여 전지 외장용 포장재를 제조했다.
- [0124] 표 3 중, 산변성 폴리프로필렌은 무수 말레산 및 아크릴산 옥틸로 변성한 산변성 폴리프로필렌(산가 20mg/KOH)이며, 미리오네이트 MR-200은 니폰 폴리우레탄제 폴리메릭디페닐메탄디이소시아네이트이다.
- [0125] <박리강도>
- [0126] 얻어진 전지 케이스용 포장재료에 대해서 상태(常態) T자 박리강도, 전해액 용매 침지후의 T자 박리강도 및 85℃ 분위기 하에서의 T자 박리강도를 측정했다. 측정의 조건, 방법은 하기의 (1)~(3)과 같다. 각 시험은 n=2로 행하고, 그 평균값을 취했다. 또한 결과를 표 4에 나타낸다(단위는 모두 N/15mm).
- [0127] (1)상태 T자 박리강도
- [0128] 길이 150mm×폭 15mm의 시험편 및 오토그래프 AG-X(가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제)를 이용하여, 23℃×

50% RH분위기 하에 박리속도 100mm/min으로 박리시키고, 알루미늄박층과 미연신 폴리프로필렌 필름층간의 180° 박리강도를 측정했다.

[0129] (2) 전해액 용매 침지후의 T자 박리강도

[0130] 길이 150mm×폭 15mm의 시험편을 전해액 용매(에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트, 질량비 50/50)에 침지하고, 85℃ 분위기 하에 1일 방치한 후에 인출하고, 그 시험편을 이용하여 상기 (1)과 동일하게 해서 알루미늄박층과 미연신 폴리프로필렌 필름층간의 180° 박리강도를 측정한다.

[0131] (3) 85℃ 분위기 하에서의 T자 박리강도

[0132] 길이 150mm×폭 15mm의 시험편 및 오토그래프 AG-X(가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제)를 이용하여, 85℃ 분위기 하에 방치하고, 시험편의 온도가 85℃가 된 후에 박리속도 100mm/min으로 박리시켜 알루미늄박층과 미연신 폴리프로필렌 필름층간의 180° 박리강도를 측정한다.

표 1

조성 (단위: g)	합성예1	합성예2	합성예3
	폴리에스테르 폴리올 (1)	폴리우레탄 폴리이소시아네이트 (2)	폴리우레탄 폴리이소시아네이트 (3)
폴리올 또는 수산기 함유 탄화수소			
Sovermol 908	220		
비스페놀 A		23	
비스페놀 F			20
수소첨가 다이머산			
EMPOL 1008	230		
폴리이소시아네이트			
데스모듈 I		34	34
촉매			
KS-1260	0.1	0.01	0.01
용제			
메틸에틸케톤		113	113

[0133]

표 2

조성 (단위: g)	활성예 4		활성예 5		활성예 6		활성예 7		활성예 8		활성예 9		활성예 10		비교		비교		비교	
	활성예 4 폴리우레탄 폴리올 (4)	폴리우레탄 폴리올 (5)	폴리우레탄 폴리올 (6)	폴리우레탄 폴리올 (7)	폴리우레탄 폴리올 (8)	폴리우레탄 폴리올 (9)	폴리우레탄 폴리올 (10)	비교 폴리우레탄 폴리올 (11)	비교 폴리우레탄 폴리올 (12)	비교 폴리우레탄 폴리올 (13)										
(a1)성분 폴리올레핀폴리올		108	79	108		93	93		108		120			108						
	GI-1000																			
	GI-2000																			
(a2)성분 폴리에스터폴리올																				
	G-1000																			
(b)성분 지환식 폴리올																				
	폴리에스터폴리올 올(1)	113																		142
	TCD 알콜 DM	13	12	34	12															
생상 폴리올	14BG																			12
(c)성분 폴리이소시아네이트																				
	비스모들 W	29	30	37	25															47
(b)(c) 성분																				
	폴리우레탄폴리이 소시아네이트(2)						57													
	폴리우레탄폴리이 소시아네이트(3)							54												
촉매	KS-1260	0.03	0.03	0.03	0.03															0.03
산화방지제	하드온큘노노메 틸에탄	0.04	0.04	0.04	0.04															0.04
응제	폴루인	707	684	342	661															381
	메틸에틸케톤			342																381
NCOOH 비		0.9	0.9	0.9	0.9															0.9

표 3

조성 (단위: g)	실시예 1		실시예 2		실시예 3		실시예 4		실시예 5		실시예 6		실시예 7		비교예 1		비교예 2		비교예 3		비교예 4		비교예 5			
	조성물 1	조성물 2	조성물 3	조성물 4	조성물 5	조성물 6	조성물 7	조성물 8	조성물 9	조성물 10	조성물 11	조성물 12	조성물 13	조성물 14	조성물 15	조성물 16	조성물 17	조성물 18	조성물 19	조성물 20	조성물 21	조성물 22	조성물 23	조성물 24		
(A) 성분	폴리우레탄 (4)	6																								
	폴리우레탄 (5)		6																							
	폴리우레탄 (6)			6																						
	폴리우레탄 (7)				6																					
	폴리우레탄 (8)					6																				
	폴리우레탄 (9)						6																			
	폴리우레탄 (10)							6																		
	폴리우레탄 (11)								6																	
	폴리우레탄 (12)									6																
	폴리우레탄 (13)										6															
	변성폴리우레탄																									6
	(B) 성분	듀라네이트 TKA-100	0.34	0.22	0.37	0.17	0.27	0.22	0.22	0.16	0.21											0.37				0.48
		미리오네이트 MR-200																				0.75				
물류엔		42	42	21	41	21	42	42	41	42	42	42	42	41	42	42	42	42	42	42	21	21	21	21	21	56
(C) 성분																										
용제	메틸에틸케톤																									

표 4

실시예	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
접착제 조성물명	조성물 1	조성물 2	조성물 3	조성물 4	조성물 5	조성물 6	조성물 7	조성물 8	조성물 9	조성물 10	조성물 11	조성물 12
상태 T자 측정강도	13.7	13.8	10.5	13.5	13.2	13.0	13.5	7.4	8.8	1.5	10.4	14.3
전해액 용매 침지후의 T자 박리 강도	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°C 분위기 하에서의 T자 박리 강도	3.2	3.2	5.1	3.5	5.8	5.1	3.2	2.0	2.8	0.0	3.0	2.6

(단위 : N/15 mm)

[0136]

[0137]

표 4의 결과로부터, 본 발명의 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제(실시예 1~7)는 상태 T자 박리강도, 전해액 용매 침지후의 T자 박리강도 및 85°C 분위기 하에서의 T자 박리강도 중 어디에 있어서도 우수한 것을 알 수 있다.

[0138]

이에 대해서 폴리우레탄폴리올의 원료로서, (b)성분을 포함하지 않는 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제를 사용할 경우(비교예 1~4)에는 상태 T자 박리강도, 전해액 용매 침지후의 T자 박리강도 및 85°C 분위기 하에서의 T자 박리강도 중 어디에 있어서도 불충분하며, 변성 폴리올레핀을 주체로 한 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제를 사용할 경우(비교예 5)에는 85°C 분위기 하에서의 T자 박리강도가 불충분한 것을 알 수 있다.

[0139]

(산업상의 이용 가능성)

[0140]

본 발명의 금속박과 수지 필름 라미네이트용 금속박과 수지 필름의 라미네이트용 접착제는 전해액 침지후나 고온 하에 있어서도 우수한 접착력을 갖고, 특히 알루미늄박과 열융착성 수지 필름의 접합용에 바람직하다. 또한 본 발명의 적층체는 내열성, 내전해액성이 우수한 점에서 리튬 이온 전지 등의 이차전지의 제작에 사용되는 전지 외장용 포장재에 바람직하게 사용되며, 이 적층체를 성형함으로써, 내열성, 내전해액성이 우수한 전지 케이스를 제조할 수 있다. 그리고, 그 전지 케이스를 사용함으로써, 수명이 긴 안전한 이차전지의 제조가 가능하게 된다.