



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월06일
 (11) 등록번호 10-1426946
 (24) 등록일자 2014년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B32B 27/36 (2006.01) B32B 7/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7010324
 (22) 출원일자(국제) 2004년11월25일
 심사청구일자 2009년10월08일
 (85) 번역문제출일자 2006년05월26일
 (65) 공개번호 10-2006-0120155
 (43) 공개일자 2006년11월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2004/017493
 (87) 국제공개번호 WO 2005/051660
 국제공개일자 2005년06월09일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2003-00400527 2003년11월28일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP02014111 A*
 JP03288699 A*
 JP1989045699 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 다이니폰 인사츠 가부시카가이샤
 일본 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메1반 1고
 (72) 발명자
 사이또오 노부오
 일본 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰인사츠 가부시카가이샤 내
 (74) 대리인
 성재동, 장수길

전체 청구항 수 : 총 8 항

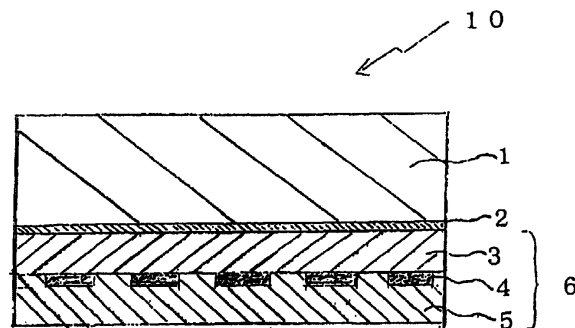
심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 가식 시트, 가식 수지 성형품 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 열가소성 폴리에스테르 수지를 소재로 하는 기재 필름 상에 장식층을 갖는 가식 시트이며, 상기 기재 필름이 온도 80 ℃에 있어서의 신장율 200 %시에 있어서 MD(제한시에 있어서의 흐름 방향) 및 TD(MD에 대해 직교하는 방향) 중 어느 쪽에 있어서도 파단하지 않고, 또한 MD 및 TD 중 어느 한쪽에서 응력이 20 N/cm² 이하인 가식 시트 및 수지 성형체와, 그 위에 일체적으로 적층되어 이루어지는 상기 가식 시트를 갖고 또한 상기 가식 시트의 장식층이, 수지 성형체측에 위치하고 있는 가식 수지 성형품이며 사출 성형 동시 가식법으로 성형되는 가식 수지 성형품용으로서 적합한 가식 시트 및 이 가식 시트를 이용하여 얻어진 가식 수지 성형품을 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

열가소성 폴리에스테르 수지를 소재로 하는 기재 필름 상에 장식층을 갖는 가식 시트이며, 상기 기재 필름이 온도 80 ℃에 있어서의 신장율 200 %시에 있어서 MD(제막시에 있어서의 흐름 방향) 및 TD(MD에 대해 직교하는 방향) 중 어느 쪽에 있어서도 과단하지 않고, 또한 MD 및 TD 중 어느 한쪽에서 응력이 20 N/cm² 이하이며, 상기 열가소성 폴리에스테르 수지가, 디카르복실산 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트, 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트, 디카르복실산·글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 가식 시트.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 사출 성형 동시 가식법으로 성형되는 가식 수지 성형품용인 가식 시트.

청구항 4

수지 성형체와, 그 위에 일체적으로 적층되어 이루어지는 제1항에 기재된 가식 시트를 갖고, 또한 상기 가식 시트의 장식층이, 수지 성형체에 접합하고 있는 것을 특징으로 하는 가식 수지 성형품.

청구항 5

수지 성형체와, 그 위에 접합되어 이루어지는 제1항에 기재된 가식 시트로부터 기재 필름을 박리한 장식층을 갖는 것을 특징으로 하는 가식 수지 성형품.

청구항 6

(A) 제1항에 기재된 가식 시트를, 가동 금형의 성형면에 대해, 상기 가식 시트의 기재 필름이 대면하도록 설치한 후, 상기 가식 시트를 가열, 연화시키는 동시에 상기 가동 금형측으로부터 진공 흡인하여 연화한 가식 시트를 상기 가동 금형의 성형면에 따라 밀착시킴으로써 가식 시트를 예비 성형하는 공정,

(B) 성형면에 따라 밀착된 가식 시트를 갖는 가동 금형과 고정 금형을 형 체결한 후, 양 금형에서 형성되는 캐비티 내에 유동 상태의 수지 성형 재료를 사출, 충전하여 고화시킴으로써 형성된 수지 성형체와 가식 시트를 적층 일체화시키는 사출 성형 공정, 및

(C) 가동 금형을 고정 금형으로부터 이격시켜 가식 시트 전층이 적층되어 이루어지는 수지 성형체를 취출하는 공정을 차례로 실시하는 것을 특징으로 하는 가식 수지 성형품의 제조 방법.

청구항 7

(A) 제1항에 기재된 가식 시트를, 가동 금형의 성형면에 대해, 상기 가식 시트의 기재 필름이 대면하도록 설치한 후 상기 가식 시트를 가열, 연화시키는 동시에 상기 가동 금형측으로부터 진공 흡인하여 연화한 가식 시트를 상기 가동 금형의 성형면에 따라 밀착시킴으로써 가식 시트를 예비 성형하는 공정,

(B) 성형면에 따라 밀착된 가식 시트를 갖는 가동 금형과 고정 금형을 형 체결한 후 양 금형에서 형성되는 캐비티 내에 유동 상태의 수지 성형 재료를 사출, 충전하여 고화시킴으로써 형성된 수지 성형체와 가식 시트를 적층 일체화시키는 사출 성형 공정, 및

(C') 가동 금형을 고정 금형으로부터 이격시켜 가식 시트가 적층되어 이루어지는 수지 성형체를, 가식 시트의 기재 필름이 가동 금형에 남겨진 상태에서 취출하거나, 혹은 가식 시트 전층이 적층되어 이루어지는 수지 성형체를 취출한 후 가식 시트의 기재 필름을 박리하는 공정을 차례로 실시하는 것을 특징으로 하는 가식 수지 성형품의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 가동 금형과 고정 금형이 압수형 끼워 맞춤형 금형인 가식 수지 성형품의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 디카르복실산 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트의 디카르복실산 구성 단위에 있어서 테레프탈산 단위와 다른 디카르복실산 단위의 함유 비율(몰비)이 25:75 내지 99:1이고, 상기 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트의 글리콜 구성 단위에 있어서 에틸렌글리콜 단위와 다른 글리콜 단위의 함유 비율(몰비)이 50:50 내지 99:1이고, 상기 디카르복실산·글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트의 디카르복실산 구성 단위에 있어서 테레프탈산 단위와 다른 디카르복실산 단위의 함유 비율(몰비)이 25:75 내지 99:1이고, 또한 글리콜 구성 단위에 있어서 에틸렌글리콜 단위와 다른 글리콜 단위의 함유 비율(몰비)이 50:50 내지 99:1인 가식 시트.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 가식 시트, 가식 수지 성형품 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 사출 성형 동시 가식법으로 성형되는 가식 수지 성형품용으로서 적합한 가식 시트, 이 가식 시트를 이용하여 얻어진 가식 수지 성형품(라미네이트 또는 전사 성형품) 및 상기 가식 수지 성형품을 효율적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 삼차원 곡면 등의 복잡한 표면 형상을 갖는 수지 성형체의 가식에는, 사출 성형 동시 가식법이 자주 이용되고 있다(예를 들어, 특허 문헌 1, 특허 문헌 2 참조). 이 사출 성형 동시 가식법이라 함은, 사출 성형시에 금형 내에 삽입된 가식 시트를 캐비티 내에 사출 주입된 용융 수지와 일체화시켜 수지 성형체 표면에 가식을 실시하는 방법이며, 수지 성형체와 일체화되는 가식 시트의 구성의 차이에 의해 일반적으로 라미네이트 가식법과 전사 가식법으로 크게 구별할 수 있다.

[0003] 상기 라미네이트 가식법에 있어서는, 기재(基材) 필름 및 그 위에 설치된 장식층을 갖는 가식 시트의 전층이 수지 성형체의 표면에 적층 일체화되는 것이며, 가식 시트로서는 접합 가식 시트(라미네이트 시트)가 이용된다. 한편, 전사 가식법에 있어서는 수지 성형체의 표면에 적층 일체화된 상기 가식 시트 중 기재 필름만이 박리 제거되고, 장식층 등의 전사층만이 수지 성형체에 잔류하여 적용되는 것이며 가식 시트로서는 전사 시트가 이용된다.

[0004] 사출 성형 동시 가식법의 일예를, 가식 시트로서 전사 시트를 이용하는 경우에 대해 도4 및 도5를 이용하여 설명한다. 도4 및 도5는 사출 성형 동시 가식법에 있어서의 성형 공정의 일예를 도시한 설명도이며, 사출 성형 동시 가식 장치(60)는 압형 금형(70)과, 이 압형 금형(70)의 측방에 대향 배치된 수형 금형(80)을 구비하고 있다. 압형 금형(70)은, 얻어야 할 성형체의 외형에 대응하는 캐비티(72)가 마련되는 동시에, 그 내부에 상기 캐비티(72)에 개구되는 흡기 구멍(74)이 마련되어 있고, 실린더 등으로 이루어지는 진퇴 장치(75)에 의해 수형 금형(80)에 대해 접근-격리하는 방향으로 진퇴 이동하도록 되어 있다. 또한, 수형 금형(80)은 상기 캐비티(72) 내에 삽입되는 코어부(82)를 갖고, 그 내부에 용융 수지를 주입하기 위한 게이트(84)가 마련되어 있다. 그리고, 필요에 따라서 상기 압형 금형(70)과 수형 금형(80) 사이에 진퇴 가능하게 열반(90)이 배치되어 있다.

[0005] 장치(60)를 이용하여 사출 성형과 동시에 가식을 행하기 위해서는, 우선 압형 금형(70)의 측방에 가식 시트(100)를 대향 배치하고, 이 가식 시트(100)를 필요에 따라서 상기 열반(90)에 의해 적당한 온도로 가열 연화시키고, 계속해서 가식 시트(100)를 압형 금형(70)과 열반(90) 사이에 끼워 캐비티(72)의 개구면을 폐쇄하고, 압형 금형(70)에 마련된 흡기 구멍(74)을 통해 진공화를 행하는 동시에 소망에 의해 열반(90)에 마련된 공기 구멍을 통해 압공 공급을 행한다. 양 금형은 통상 30 내지 50 °C 정도로 가열되어 있다.

[0006] 이에 의해, 가식 시트(100)는 도4에 도시된 바와 같이 캐비티(72)의 내주면에 따르도록 연신되어 밀착된다. 이 공정은 일반적으로 예비 성형이라 불리우고 있으며, 통상 연화된 시트를 최대 200 % 정도까지 연신시킨다. 계속해서, 열반(90)을 퇴피시키고, 도5에 도시된 바와 같이 압형 금형(70)을 전진시킴으로써 수형 금형(80)과 합체시켜 형 체결을 행한 후, 압형 금형(70)과 수형 금형(80) 사이에 형성되는 캐비티 공간에 수형 금형(80)에 마련된 게이트(84)를 통해 유동 상태의 수지 성형 재료(P)를 주입 충전하여 사출 성형을 행한다.

[0007] 이에 의해, 압형 금형(70) 내의 가식 시트(100)가 주입 수지와 일체화하여 접착하고, 사출 성형 완료 후에 형

개방을 행하면 형 내로부터 외표면에 가식 시트(100)가 접촉된 성형체가 추출된다. 후공정에 있어서, 성형체의 외표면에 일체화된 가식 시트(100) 중의 기재 필름만을 박리하여, 장식층 등의 전사층을 성형체측에 잔류시켜 전사층으로 이룸으로써 가식이 완료된다.

[0008] 이와 같은 사출 성형 동시 가식법에 있어서는, 가식 시트(100)가 예비 성형시에 혹은 용융 수지의 사출시에 캐비티(72)의 내주면에 따르도록 연신되어 밀착될 수 있는 것(성형성), 그 때에 가식 시트가 진공 압공 작용에 의해 혹은 용융 수지의 압력, 전단 응력에 의한 인장 등에 의해, 금형 형상에 따르기 위해 최저 필요한 양 이상으로 신장되어 변형하지 않는 것이, 좋은 성형품을 얻기 위한 중요한 요건이 된다. 이는 가식 시트를 라미네이트 시트로서 이용하는 경우도 마찬가지이며, 특히 안길이가 깊은 금형을 이용하는 성형에 있어서는 가식 시트에 디프 드로잉이 이루어지므로 중요한 요건이 된다.

[0009] 성형의 교축이 깊은 경우(가식 시트의 신장율이 큰 경우), 통상 이러한 종류의 사출 수지 성형품 가식에 있어서는 가식 시트의 신장율로 환산하면, 최대 180 내지 200 %의 신장율에 상당하는 교축 형상까지 가식하는 것이 요구된다. 이러한 요구를 충족시키기 위해, 종래 전사 시트나 라미네이트 시트의 기재 필름으로서 열성형성이 양호한 폴리염화비닐(PVC), 아크릴로니트릴-부타디엔-스틸렌 공중합체 수지(ABS 수지) 등이 이용되어 왔다. 그러나, 이들 수지를 소재로 하는 기재 필름을 이용한 가식 시트에 있어서는, 특히 디프 드로잉을 필요로 하는 경우 예비 성형시의 진공 압공 성형에 의해, 또는 사출 성형시의 사출 용융 수지의 열 및 압력에 의해 가식 시트에 과도 변형, 유동, 파열 등이 생기는 경우가 있고, 또한 수지 주입 게이트의 주위의 필름이 사출 수지에 의해 신장되어 필름이 수지 성형체에 파고드는 경우가 있었다. 또한, 이들 가식 시트는 투명성, 표면 평활성, 도장감 등이 열화되는 문제가 있었다. 특히, PVC 필름을 이용한 가식 시트의 경우 가소제의 이행에 의해 수지 성형체와 가식 시트의 접착력이 시간의 흐름에 따라 저하되기 쉽다고 하는 결점이 있었다.

[0010] 그래서, 이러한 문제에 대처하기 위해 가식 시트의 기재 필름으로서 메틸아크릴레이트와 부틸아크릴레이트의 공중합물, 메틸아크릴레이트와 부틸메타크릴레이트의 공중합물, 메틸메타크릴레이트와 부틸아크릴레이트의 공중합물 또는 메틸메타크릴레이트와 부틸메타크릴레이트의 공중합물을 주성분으로 하는 필름을 이용한 가식 성형품이 개시되어 있다(예를 들어, 특허 문헌 3 참조). 그리고, 상기 가식 시트의 기재 필름으로서 두께가 50 내지 250 μm 이고, 또한 100 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 200 % 신장시의 응력이 20 내지 70 kgf/cm^2 (196 내지 686 N/cm^2)인 것이 바람직하다고 하고 있다. 그러나, 상기 기술은 가식 시트의 기재 필름으로서 (메타)아크릴레이트계 공중합체를 소재로 하는 필름을 이용한 것이며, 전사 시트로서 이용한 경우에는 기재 필름과 인쇄 잉크층으로 이루어지는 전사층(장식층)과의 접착성이 지나치게 좋기 때문에 기재 필름의 박리가 곤란(전사 불량)하다는 문제가 있었다. 또한, 라미네이트 시트로서 이용한 경우에는, 기재 필름이 박리되기 어려운 점이 장점이기는 하지만, 그 반면 표면 보호층으로서 기능해야 할 기재 필름의 내용제성, 내오염성이 불충분하다고 하는 문제가 있었다.

[0011] 특허 문헌 1 : 일본 특허 공고 소50-19132호 공보

[0012] 특허 문헌 2 : 일본 특허 공고 소61-17255호 공보

[0013] 특허 문헌 3 : 일본 특허 공개 평8-276544호 공보

발명의 상세한 설명

[0014] 본 발명은 이러한 상황에서 사출 성형 동시 가식법으로 성형되는 가식 수지 성형품으로서 적합한, 즉 예비 성형에 있어서 금형 성형면에 대한 추수성(追隨性)이 양호하며, 사출 성형에 의해 수지 성형체에 적층 일체화되는 경우에, 주름이나 부유, 파손 등이 발생되기 어려운 가식 시트, 이 가식 시트를 이용하여 얻어진 가식 수지 성형품(라미네이트 또는 전사 성형품) 및 상기 가식 수지 성형품을 효율적으로 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

[0015] 본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 가식 시트의 기재 필름으로서 특정한 성상을 갖는 열가소성 폴리에스테르 수지, 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지를 소재로 하는 것을 이용함으로써 그 목적에 적합할 수 있는 가식 시트가 얻어지는 것, 그리고 이 가식 시트를 이용함으로써 수지 성형체 상에 상기 가식 시트가 적층 일체화된 품질이 양호한 가식 수지 성형품(라미네이트 또는 전사 성형품)이 용이하게 얻어지는 것, 또한 상기 가식 수지 성형품은 특정한 공정을 실시함으로써 효율적으로 제조할 수 있는 것을 발견하였다. 본 발명은 이러한 지견을 기초로 하여 완성한 것이다.

[0016] 즉, 본 발명은

[0017] (1) 열가소성 폴리에스테르 수지를 소재로 하는 기재 필름 상에 장식층을 갖는 가식 시트이며, 상기 기재 필름

이 온도 80 ℃에 있어서의 신장율 200 %시에 있어서 MD(제막시에 있어서의 흐름 방향) 및 TD(MD에 대해 직교하는 방향) 중 어느 쪽에 있어서도 파단하지 않고, 또한 MD 및 TD 중 어느 한쪽에서 응력이 20 N/cm² 이하인 것을 특징으로 하는 가식 시트,

- [0018] (2) 기재 필름의 소재인 열가소성 폴리에스테르 수지가, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지인 상기 (1)에 기재된 가식 시트,
- [0019] (3) 사출 성형 동시 가식 방법으로 성형되는 가식 수지 성형품용인 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 가식 시트,
- [0020] (4) 수지 성형체와, 그 위에 일체적으로 적층되어 이루어지는 상기 (1), (2) 또는 (3)에 기재된 가식 시트를 갖고, 또한 상기 가식 시트의 장식층이 수지 성형체측에 접합하고 있는 것을 특징으로 하는 가식 수지 성형품,
- [0021] (5) 수지 성형체와, 그 위에 접합되어 이루어지는 상기 (1), (2) 또는 (3)에 기재된 가식 시트로부터 기재 필름을 제외한 장식층을 갖는 것을 특징으로 하는 가식 수지 성형품,
- [0022] (6) (A) 상기 (1), (2) 또는 (3)에 기재된 가식 시트를, 소정 형상의 성형면을 갖는 가동 금형의 상기 성형면에 대해 상기 가식 시트의 기재 필름이 대면하도록 설치한 후, 상기 가식 시트를 가열, 연화시키는 동시에 상기 가동 금형측으로부터 진공 흡인하여, 연화한 가식 시트를 상기 가동 금형의 성형면에 따라 밀착시킴으로써 가식 시트를 예비 성형하는 공정,
- [0023] (B) 성형면에 따라 밀착된 가식 시트를 갖는 가동 금형과 고정 금형을 형 체결한 후, 양 금형에서 형성되는 캐비티 내에 유동 상태의 수지 성형 재료를 사출, 충전하여 고하시킴으로써 형성된 수지 성형체와 가식 시트를 적층 일체화시키는 사출 성형 공정, 및
- [0024] (C) 가동 금형을 고정 금형으로부터 이격시키고 가식 시트 전층이 적층되어 이루어지는 수지 성형체를 취출하는 공정을 차례로 실시하는 것을 특징으로 하는 가식 수지 성형품의 제조 방법,
- [0025] (7) (A) 상기 (1), (2) 또는 (3)에 기재된 가식 시트를, 소정 형상의 성형면을 갖는 가동 금형의 상기 성형면에 대해 상기 가식 시트의 기재 필름이 대면하도록 설치한 후, 상기 가식 시트를 가열, 연화시키는 동시에 상기 가동 금형측으로부터 진공 흡인하여, 연화한 가식 시트를 상기 가동 금형의 성형면에 따라 밀착시킴으로써 가식 시트를 예비 성형하는 공정,
- [0026] (B) 성형면에 따라 밀착된 가식 시트를 갖는 가동 금형과 고정 금형을 형 체결한 후, 양 금형에서 형성되는 캐비티 내에 유동 상태의 수지 성형 재료를 사출, 충전하여 고하시킴으로써 형성된 수지 성형체와 가식 시트를 적층 일체화시키는 사출 성형 공정, 및
- [0027] (C') 가동 금형을 고정 금형으로부터 이격시키고 가식 시트가 적층되어 이루어지는 수지 성형체를, 가식 시트의 기재 필름이 가동 금형에 남겨진 상태로 취출하거나, 혹은 가식 시트 전층이 적층되어 이루어지는 수지 성형체를 취출한 후 가식 시트의 기재 필름을 박리하는 공정을 차례로 실시하는 것을 특징으로 하는 가식 수지 성형품의 제조 방법, 및
- [0028] (8) 가동 금형과 고정 금형이 압수형 끼워 맞춤형 금형인 상기 (6) 또는 (7)에 기재된 가식 수지 성형품의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0029] 본 발명에 따르면, 기재 필름으로서 특정한 성상을 갖는 열가소성 폴리에스테르 수지를 소재로 하는 필름을 이용함으로써 사출 성형 동시 가식법으로 성형되는 가식 수지 성형품용으로서 적합한, 즉 예비 성형에 있어서 금형 성형면에 대한 추수성이 양호한 면에서, 사출 성형에 있어서 수지 성형체에 적층 일체화되는 경우에 주름이나 부유, 파손 등이 생기기 어려운 가식 시트를 제공할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 가식 시트를 이용하여 사출 성형 동시 가식법을 실시함으로써 품질이 양호한 가식 수지 성형품(라미네이트 또는 전사 성형품)을 제공할 수 있다. 즉, 열가소성 폴리에스테르 수지를 기재 필름으로 선택함으로써 (메타)아크릴레이트계 공중합체 필름에 비해 전사 시트의 형태로서 이용한 경우에는 전사층과의 박리성(전사성)이 양호하며, 또한 라미네이트 시트의 형태로서 이용한 경우에는 내용제성 및 내오염성이 양호해진다.

실시예

- [0056] 본 발명의 가식 시트는, 열가소성 폴리에스테르 수지를 소재로 하는 기재 필름 상에 장식층을 갖는 것으로, 후술하는 사출 성형 동시 가식법으로 성형되는 가식 수지 성형품에 있어서 전사 시트로서 이용한 경우의 전사성 및 라미네이트 시트로서 이용한 경우의 표면의 내용제성, 내오염성도 양호하며 가식용으로서 적합하게

이용된다.

- [0057] 상기 가식 시트는 사출 성형 당시 가식법으로 성형되는 수지 성형체의 가식용으로서 이용되는 경우, 예비 성형에 있어서 금형 성형면에 대한 추수성이 양호하며, 사출 성형에 의해 수지 성형체에 적층 일체화될 때에 주름이나 부유, 파손 등이 생기기 어려운 성질을 갖는 것이 요구된다.
- [0058] 사출 수지 성형품 가식의 경우, 가식 시트는 신장율로 최대 180 내지 200 % 정도 연신된다. 그리고, 본 발명에 있어서는 예비 성형 공정으로부터 사출 성형 공정에 걸쳐 가식 시트에 가해지는 온도는 70 내지 80 °C 정도이므로, 상기 가식 시트가 상기한 성질을 충족시키기 위해 가식 시트에 이용되는 기재 필름은 온도 80 °C에 있어서의 신장율 200 %시에 있어서 MD(제막시에 있어서의 흐름 방향) 및 TD(MD에 대해 직교하는 방향) 중 어느 쪽에 있어서도 과단하지 않고, 또한 MD 및 TD 중 어느 한쪽에서 응력이 20 N/cm² 이하인 것을 필요로 하고, 바람직하게는 15 N/cm² 이하, 보다 바람직하게는 10 N/cm² 이하이다.
- [0059] 기재 필름이 이러한 요건을 충족시키고 있는 경우 성형성이 좋아, 얻어지는 가식 시트는 전술한 요구 성능을 충분히 만족시킬 수 있다. 그러나, 기재 필름의 성형성이 지나치게 좋으면 다른 공정, 예를 들어 인쇄 후의 가열 건조 공정 등에 있어서 기재 필름의 신축이 생겨, 가식 시트의 변형, 다색 인쇄의 예상 어긋남 등의 바람직하지 않은 사태를 초래하는 경우가 있다. 따라서, 온도 80 °C에 있어서의 신장율 200 %시에 있어서 MD 및 TD 중 어느 한쪽에서 응력의 하한은 5 N/cm² 정도인 것이 좋다.
- [0060] 또한, 상기한 신장율 200 %시에 있어서의 MD 및 TD의 응력은 하기의 조건으로 측정된 값이다.
- [0061] 시험편 두께 ; 실제로 가식 시트로 사용하는 두께
- [0062] 시험편의 폭 ; 10 mm(시험편의 형태는 덤벨형)
- [0063] 인장 속도(왜곡 속도) ; 500 mm/분
- [0064] 척간 거리 ; 50 mm
- [0065] 상기 기재 필름의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 통상 라미네이트 시트에서는 20 내지 500 μm 정도, 전사 시트로서는 20 내지 150 μm 정도이다.
- [0066] 본 발명에 있어서, 상기 기재 필름의 소재인 열가소성 폴리에스테르 수지로서는 투명성이나 강성 등의 기계 특성 등이 우수한 면에서, 변성, 연신에 의해 결정화도(글래스 전이 온도)를 용이하게 제어할 수 있고, 또한 경제성 등의 면에서 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지가 적합하다.
- [0067] 이 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지의 종류에 대해서는 상기한 성상을 갖는 기재 필름이 얻어지는 것이면 좋고, 특별히 제한은 없으며 단일 부재 혹은 2 종류 이상의 혼합물을 이용할 수 있다. 통상의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)는 고결정성이며, 글래스 전이 온도가 81 °C 정도이므로 결정성을 제어한 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트를 적어도 1 종류 포함하는 것이 바람직하다.
- [0068] 이 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트로서는, 예를 들어 이하에 나타내는 디카르복실산 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트, 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트, 디카르복실산·글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트 등을 들 수 있다.
- [0069] 여기서, 디카르복실산 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트는 폴리에틸렌테레프탈레이트의 구성 단위인 테레프탈산 단위의 일부를 다른 디카르복실산 단위로 치환함으로써 변성한 것이다. 상기 다른 디카르복실산 단위를 형성하는 디카르복실산으로서, 예를 들어 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 디페닐술폰디카르복실산, 디페닐디카르복실산, 디페닐에테르디카르복실산, 디페닐케톤디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산 ; 1, 4-시클로헥산디카르복실산 등의 지환식 디카르복실산 ; 아디핀산, 아제라인산, 다이머산, 또는 수소 첨가 다이머산 등의 지방족 디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들 테레프탈산 이외의 디카르복실산은 1 종류를 단독으로 이용해도 좋고, 2 종류 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0070] 디카르복실산 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트에 있어서, 디카르복실산 구성 단위에 있어서의 테레프탈산 단위와 다른 디카르복실산 단위의 함유 비율로서는 특별히 제한은 없지만, 몰비로 통상 25 : 75 내지 99 : 1, 바람직하게는 60 : 40 내지 90 : 10의 범위에서 선정된다. 이 디카르복실산 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트로서는, 이소프탈산 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트를 바람직하게 들 수 있다.
- [0071] 한편, 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트는 폴리에틸렌테레프탈레이트의 구성 단위인 에틸렌 글리콜 단위의

일부를, 다른 글리콜 단위로 치환함으로써 변성한 것이다. 상기 다른 글리콜 단위를 형성하는 글리콜로서는, 예를 들어 1, 4-시클로헥산디메탄올, 1, 3-시클로헥산디메탄올, 1, 4-시클로헥산디올, 1, 3-시클로헥산디올, 노르보넨디메탄올, 트리시클로데칸디메탄올 등의 지환식 디올 ; 네오펜틸글리콜, 1, 3-프로판디올, 1, 4-부탄디올, 1, 5-펜탄디올, 1, 6-헥산디올, 1, 7-헵탄디올, 1, 8-옥탄디올, 1, 9-노난디올, 1, 10-데칸디올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 지방족 디올 ; 2, 2-비스(4-히드록시페닐)프로판의 에틸렌옥시드 부가물, 4, 4'-디히드록시디페닐술폰의 에틸렌옥시드 부가물, 1, 4-디히드록시벤젠의 에틸렌옥시드 부가물 등의 방향족 디올 등을 들 수 있다. 이들 에틸렌 글리콜 이외의 글리콜은 1 종류를 단독으로 이용해도 좋고, 2 종류 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0072] 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트에 있어서, 글리콜 구성 단위에 있어서의 에틸렌 글리콜 단위와 다른 글리콜 단위의 함유 비율로서는 특별히 제한은 없지만, 몰비로 통상 50 : 50 내지 99 : 1, 바람직하게는 60 : 40 내지 90 : 10의 범위에서 선정된다. 이 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트로서는 1, 4-시클로헥산디메탄올 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트가 바람직하고, 이것은 이스트만·케미컬사로부터 「KODAR PETG」(상품명)로서 시판되어 있다.

[0073] 또한, 디카르복실산·글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트는 폴리에틸렌테레프탈레이트의 구성 단위인 테레프탈산 단위의 일부를 다른 디카르복실산 단위로 치환하는 동시에, 다른 하나의 구성 단위인 에틸렌 글리콜 단위의 일부를, 다른 글리콜 단위로 치환함으로써 변성한 것이다. 상기 다른 디카르복실산 단위를 형성하는 디카르복실산으로서, 전술한 디카르복실산 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트의 설명에 있어서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 이들 테레프탈산 이외의 디카르복실산은 1 종류를 단독으로 이용해도 좋고, 2 종류 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0074] 한편, 다른 글리콜 단위를 형성하는 글리콜로서는 전술한 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트의 설명에 있어서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 이들 에틸렌 글리콜 이외의 글리콜은 1 종류를 단독으로 이용해도 좋고, 2 종류 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0075] 디카르복실산·글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트에 있어서, 디카르복실산 구성 단위에 있어서의 테레프탈산 단위와 다른 디카르복실산 단위의 함유 비율로서는 특별히 제한은 없지만, 몰비로 통상 25 : 75 내지 99 : 1, 바람직하게는 60 : 40 내지 90 : 10의 범위에서 선정된다. 또한, 글리콜 구성 단위에 있어서의 에틸렌 글리콜 단위와 다른 글리콜 단위의 함유 비율로서는 특별히 제한은 없지만, 몰비로 통상 50 : 50 내지 99 : 1, 바람직하게는 60 : 40 내지 90 : 10의 범위에서 선정된다.

[0076] 본 발명의 가식 시트에 있어서의 기재 필름에 있어서, 소재로서 전술한 각 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트를 적어도 1 종류 포함하는 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트 1 종류를 이용하여 얻어진 기재 필름이, 전술한 요건을 충족시키는 성능을 갖고 있으면 상기 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트 1 종류만을 이용해도 좋고, 또한 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트 2 종류 이상을 조합하여 이용하거나, 혹은 범용의 고결정성 폴리에틸렌테레프탈레이트와 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트 1 종류 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0077] 또한, 기재 필름의 소재로서 이용되는 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지에는 본 발명의 목적이 손상되지 않는 범위에서 소망에 의해 다른 열가소성 수지를 적절하게 포함할 수 있다. 이 밖의 열가소성 수지로서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 폴리부틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 다른 폴리에스테르계 수지 ; 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지 ; 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 에틸렌-초산비닐 공중합체 등의 비닐계 수지 ; 폴리메타크릴산메틸을 비롯한 (메타)아크릴레이트계 공중합체 등의 아크릴계 수지 등을 들 수 있다.

[0078] 본 발명에 있어서 가식 시트의 기재 필름의 소재로서 이용되는 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지는 글래스 전이 온도가 30 내지 70 °C 정도의 범위에 있는 것이, 가식 시트의 예비 성형에 있어서의 진공 성형성 등의 점에서 바람직하다.

[0079] 상기 기재 필름은 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지를 포함하는 수지 조성물을 조제하여, 종래 공지의 각종 성형 방법에 의해 제작한 후 필요에 따라서 1축 또는 2축 연신, 바람직하게는 2축 연신 처리함으로써 제작할 수 있다. 2축 연신 처리하는 경우, 연신 배율은 통상 MD 및 TD 중 어느 쪽에 있어서도 1.2 내지 2.0배 정도이다.

[0080] 본 발명의 가식 시트를 라미네이트 타입으로서 사용하는 경우에는, 상기 수지 조성물에 대해 필요에 따라서 각

중 첨가제를 배합하는 것이 좋다. 이 각종 첨가제로서는, 예를 들어 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광안정제, 감마제, 윤활제, 가소제, 대전 방지제, 난연제, 착색제, 보존제, 향균제 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는, 본 발명의 가식 수지 성형품의 용도에 따라서 공지의 첨가제 중으로부터 적절하게 선택하여 이용할 수 있다.

[0081] 예를 들어, 본 발명의 가식 수지 성형품이, 내후성을 필요로 하는 용도에 이용되는 경우에는 라미네이트 타입의 가식 시트의 기재 필름에 내후성을 부여하는 것이 바람직하다. 따라서, 이 경우 상기 기재 필름의 성형 재료인 상기 수지 조성물에는 벤조트리아졸계, 벤조페논계, 사리틸산에스테르계 등의 유기계 자외선 흡수제, 평균 입경 0.2 μm 정도 이하의 미립자 형상의 산화아연, 산화세륨, 산화티타늄 등의 무기계 자외선 흡수제, 힌다드아민계의 광안정제 등을 배합하는 것이 바람직하다.

[0082] 본 발명의 가식 시트는 상기 기재 필름 상에 장식층을 갖고, 그 구성에 대해서는 특별히 제한은 없으며 전사 시트로서, 또는 라미네이트 시트로서, 혹은 그 양방으로서 이용하는 경우에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들어, 전사 시트로서 이용하는 경우, 대표적 구성으로서 한쪽면에 이형층이 설치된 기재 필름의 상기 이형층 상에, 전사층으로서 기재 필름으로부터 장식층이 박리되기 쉽게 하기 위한 박리층을 거쳐서 장식층을 설치하고, 또한 그 위에 수지 성형체와 가식 시트와의 접착성을 향상시킬 목적으로 접착제층이 설치된 구성을 들 수 있다. 전사층 중, 장식층은 필수 요건이지만, 박리층과 접착제층은 필요에 따라서 형성하면 좋다. 또한, 이형제도 전사층 자체가 기재 필름과의 박리(전사)성이 충분한 경우에는 생략할 수 있다.

[0083] 한편, 라미네이트 시트로서 이용하는 경우 기재 필름의 한쪽면에 필요에 따라서 장식층과 기재 필름과의 접착성을 강화하는 접착 용이 프라이머층을 설치하고, 상기 접착 용이 프라이머층 상에 장식층을 설치하고, 또한 상기와 마찬가지로 필요에 따라서 접착제층이 설치된 구성으로 할 수 있다. 라미네이트 시트는 성형품으로부터 기재 시트가 박리되지 않는 것이 필요하므로, 전사 시트와 같이 박리층 및 이형층을 설치할 필요는 없다.

[0084] 다음에, 본 발명의 가식 시트에 대해 첨부 도면에 따라서 상세하게 설명한다. 도1은 본 발명의 가식 시트의 구성의 일예를 도시한 단면도이며, 이 가식 시트(10)는 전사 시트의 구성으로 되어 있다. 이 가식 시트(10)는 기재 필름(1)의 이면측에 설치된 이형층(2) 상에 소망에 의해 설치되는 박리층(3), 필수적인 장식층(4) 및 소망에 의해 설치되는 접착제층(5)이 차례로 적층된 구조를 갖고 있다. 또한, 박리층(3), 장식층(4) 및 접착제층(5)이 일체가 되어 전사층(6)을 구성하고 있다.

[0085] 이형층(2)은 가식 시트(10)를 전사 시트로서 이용하여, 가식 시트(10)가 적층 일체화된 수지 성형체로부터 기재 필름(1)을 박리하는 경우 그 박리를 용이하게 하기 위해 설치되는 층이며, 전사시에 기재 필름(1)과 동시에 박리 제거되는 층이다(이 점, 전사층의 일부로서 수지 성형체층에 잔류하는 박리층과는 구별됨). 이는, 예를 들어 폴리에틸렌 왁스, 실리콘 수지, 멜라민 수지 등의 이형성 물질을 포함하는 도포액을 도포 시공하는 등, 종래 공지의 방법으로 형성할 수 있다. 이 이형층(2)의 두께는 통상 0.1 내지 1 μm 정도이다. 상기 이형층(2)은 기재 필름(1)을 박리한 경우 기재 필름측에 부착한다.

[0086] 박리층(3)은 기재 필름(1) 상에 직접, 혹은 기재 필름(1) 상에 설치된 이형층(2) 상에 장식층(4)을 형성시키는 경우에 장식층의 박리(전사)성이 부족할 우려가 있어, 이 박리성을 향상시키기 위해 설치되는 층이다. 또한, 박리층(3)은 가식 시트(10)를 전사 시트로서 이용하여 기재 필름(1)을 박리한 경우에 장식층(4)의 보호층으로서의 기능도 갖는다. 상기 박리층(3)은, 예를 들어 투명성, 내후성, 내찰상성 등에 우수한 아크릴계 수지를 포함하는 도포액을 도포 시공하는 등 종래 공지의 방법으로 형성할 수 있다. 이 박리층(3)의 두께는, 특별히 제한은 없지만 통상 1 내지 30 μm , 바람직하게는 3 내지 20 μm 이다.

[0087] 여기서, 기재 필름(1)과 장식층(4)이 충분한 박리성을 갖는 경우에는, 이형층(2) 및 박리층(3)의 양층 모두 생략할 수 있다. 또한, 이형층(2), 혹은 박리층(3) 중 어느 1층만으로 충분한 박리성이 있는 경우에는 어느 1층만 설치해도 좋다. 또한, 도시하는 것은 생략하지만 라미네이트 시트의 경우에는 이형층(2) 및 박리층(3)은 설치하지 않는다. 또한, 기재 필름(1) 자체와 장식층(4)의 접착성이 불충분한 경우에는, 도1의 층(2) 및 층(3)의 위치에 접착 용이 프라이머층을 설치한다.

[0088] 장식층(4)은 수지 성형체의 표면에 문자나 도형, 기호 등을 나타내거나 착색 표면을 나타내거나 하기 위한 것이다. 대표적인 것은 무늬 잉크층이다. 이 무늬 잉크층은 흑색이나 실버 메탈릭색 등의 패턴이 없는 전면이 온통 1색인 것이라도 좋고, 혹은 나뭇결, 돌결(대리석 모양, 화강암 모양), 천연 피혁의 표면 무늬, 직물의 결, 추상형 모양 등의 패턴이 있는 1색 또는 다색인 것이라도 좋다. 또한, 무늬 잉크층은 투명 황색 전면, 패턴층과 실버 메탈릭색 전면, 패턴층과 적층하여 금색 전면인 것이라도 좋다. 무늬 잉크층은 안료와 수지 바인더로 구성되는 안료 잉크층, 필 안료와 수지 바인더로 구성되는 광휘성 안료층, 염료와 수지 바인더로 구성되는 염료

잉크층 등의 층으로부터 선택되는 적어도 1층에 의해 구성할 수 있다. 이러한 무늬 잉크층은 오프셋 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 잉크젯 인쇄법 또는 스크린 인쇄법 등의 통상의 인쇄법이나, 롤 코트법, 스프레이 코트법 등의 코트법 등에 의해 형성할 수 있다. 무늬 잉크층의 두께는 통상 0.1 내지 20 μm 의 범위이다.

[0089] 또한, 장식층(4)은 금속 박막층으로 구성되는 것, 혹은 금속 박막층과 인쇄층의 조합으로 구성되는 것이라도 좋다. 이 금속 박막층은 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, 도금법 등으로 형성할 수 있다. 표현하고자 하는 금속 광택색에 따라서 알루미늄, 니켈, 금, 백금, 크롬, 철, 구리, 주석, 인듐, 은, 티타늄, 납, 아연 등의 금속, 또는 이들의 합금 혹은 화합물 층으로부터 적절하게 선택하여 이용함으로써 원하는 금속 박막을 형성할 수 있다.

[0090] 접착제층(5)은 피착체의 수지 성형체와 가식 시트와의 접착성을 향상시키기 위해 소망에 의해 가식 시트의 이면 측에 설치되는 층이다. 이 접착제층(5)에는, 감열형 접착제로서 종래 공지된 것, 예를 들어 초산비닐수지, 염화비닐-초산비닐 공중합체, 아크릴 수지, 열가소성 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 아이오노머 수지, 염소화폴리올레핀 수지, 열가소성 폴리우레탄 수지, 고무계 수지 등의 층으로부터 선택되는 적어도 1 종류의 열가소성 수지를 포함하는 것이 바람직하게 이용된다.

[0091] 접착제층(5)은 상기 수지를 포함하는 접착제를 그라비아 인쇄법이나 롤 코트법 등 공지의 인쇄 또는 도포 시공법에 의해 형성할 수 있다. 접착제층(5)의 두께는, 특별히 제한은 없지만 통상 1 내지 50 μm 정도, 바람직하게는 5 내지 30 μm 이다.

[0092] 또한, 본 발명의 가식 시트를 라미네이트 시트 전용으로서 이용하는 경우, 기재 필름 상에 설치되는 층과의 접착성을 향상시키기 위해 기재 필름의 상기 층이 설치되는 층의 표면에, 상기과 같이 접착 용이성 프라이머층을 설치하는 것이 일반적이지만, 이 밖에 접착 용이화를 위한 처리로서 산화법이나 요철화법 등의 물리적 또는 화학적 표면 처리를 실시할 수 있다. 상기 산화법으로서는, 예를 들어 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 크롬산 처리, 화염 처리, 열풍 처리, 오존·자외선 조사 처리 등을 들 수 있고, 또한 요철화법으로서는 예를 들어 샌드 블래스트법, 용제 처리법 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 코로나 방전 처리가 효과 및 조작성 등의 면에서 바람직하다. 또한, 접착 용이 프라이머로서는 우레탄 수지, 에폭시 수지 등 공지의 것을 이용하면 좋다.

[0093] 다음에, 본 발명의 가식 수지 성형품에 대해 설명한다.

[0094] 본 발명의 가식 수지 성형품에는 2개의 태양이 있으며, 제1 태양은 수지 성형체와, 그 위에 일체적으로 적층되어 이루어지는 전술한 본 발명의 가식 시트를 갖고, 또한 상기 가식 시트의 장식층이 수지 성형체측에 접합, 일체화하고 있는 구조를 갖는 것이고, 제2 태양은 수지 성형체와, 그 위에 접합되어 이루어지는 전술한 본 발명의 가식 시트로부터 기재 필름을 제외한 장식층을 갖는 구조를 갖는 것이다.

[0095] 즉, 제1 태양은 본 발명의 가식 시트를 라미네이트로서 이용하여 얻어진 가식 수지 성형품이고, 제2 태양은 본 발명의 가식 시트를 전사 시트로서 이용하여 얻어진 가식 수지 성형품이다.

[0096] 본 발명의 가식 수지 성형품에 있어서, 수지 성형체를 구성하는 수지 재료로서는 사출 성형 가능한 열가소성 수지 혹은 열경화성 수지(2액 경화성 수지를 포함함)이면 좋고, 특별히 제한되지 않으며 다양한 수지를 이용할 수 있다. 이러한 열가소성 수지 재료로서는, 예를 들어 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴 등의 비닐계 중합체, 폴리스틸렌, 아크릴로니트릴·스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지) 등의 스티렌계 수지 ; 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸(메타)아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴 등의 아크릴계 수지 ; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 에틸렌글리콜-테레프탈산-이소프탈산 공중합체, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지 ; 폴리카보네이트 수지 등을 들 수 있다. 또한, 열경화성 수지로서는 2액 반응 경화형 우레탄 수지, 에폭시 등을 들 수 있다. 이들 수지는, 단독이라도 좋고, 2 종류 이상 혼합하여 이용해도 좋다. 또한, 이들 수지에는 필요에 따라서 각종 첨가제, 예를 들어 산화 방지제, 열안정제, 자외선 흡수제, 광안정제, 난연제, 가소제, 충전제, 윤활제, 이형제, 대전 방지제, 착색제 등을 첨가할 수 있다.

[0097] 가식 수지 성형품을 구성하는 수지 성형체의 두께에 대해서는 특별히 제한은 없고, 상기 가식 수지 성형품의 용도에 따라서 선정되지만 통상 1 내지 5 mm, 바람직하게는 2 내지 3 mm이다.

[0098] 도2는 본 발명의 가식 수지 성형품의 일예의 구성을 도시한 부분 단면도이며, 가식 수지 성형품(20)은 가식 시트(10)가 라미네이트 시트로서 그 전층이 수지 성형체(7) 상에 적층된 구조를 갖고 있다.

[0099] 다음에, 전술한 본 발명의 가식 수지 성형품을 제조하는 방법에 대해 설명한다.

- [0100] 상기 가식 수지 성형품은, 전술한 본 발명의 가식 시트를 이용하여 사출 성형 동시 가식법에 의해 제조된다. 이 사출 성형 동시 가식법에 있어서는, 사출 성형시에 가식 시트를 미리 금형 내에 삽입해 두고, 캐비티 내에 사출 주입된 유동 상태의 수지와 일체화시킴으로써 수지 성형체 표면에 가식이 실시된다.
- [0101] 이 사출 성형 동시 가식법은 라미네이트 가식법과 전사 가식법으로 크게 구별할 수 있으며, 전자의 라미네이트 가식법에 있어서는 가식 시트로서 라미네이트 시트를 이용하여 기재 필름 및 그 위에 설치된 장식층을 갖는 가식 시트의 전층이, 수지 성형체의 표면에 적층 일체화되어 이루어지는 가식 수지 성형품이 얻어진다. 한편, 전사 가식법에 있어서는 가식 시트로서 전사 시트를 이용하여 수지 성형체의 표면에 적층 일체화된 상기 가식 시트 중 기재 필름이 박리되어 장식층이 전사층으로서 수지 성형체 상에 적층되어 이루어지는 가식 수지 성형품이 얻어진다.
- [0102] 이러한 사출 성형 동시 가식법에 있어서, 사출 성형시에 금형 내에 삽입되는 가식 시트는 통상 사출 성형 전의 예비 성형에 의해 삼차원 곡면을 갖는 입체 형상 등의 소정 형상으로 가공된다. 이 예비 성형에 있어서는, 사출 성형형을 진공 성형형으로서 겸용하여 사출 성형형 내에서 진공 성형에 의해 가식 시트를 소정 형상으로 가공해도 좋고, 혹은 사출 성형형 외부에서 별도의 진공 성형형으로 가식 시트를 소정 형상으로 진공 성형 가공하여 사출 성형형 내에 삽입해도 좋다. 이들 예비 성형 중에서 효과적이고 또한 정밀도 좋게 가식 시트를 수지 성형체 상에 적층 일체화할 수 있는 점에서, 사출 성형형을 진공 성형형으로서 겸용하여 예비 성형을 행하는 형태가 바람직하고, 특히 이하에 나타내는 본 발명의 가식 수지 성형품의 제조 방법을 채용함으로써 효율적으로 원하는 가식 수지 성형품을 제작할 수 있다. 또한, 본 발명의 설명에 있어서 진공 성형이라 함은 진공 압공 성형도 포함한다.
- [0103] 본 발명의 가식 수지 성형품의 제조 방법에는 라미네이트법과 전사법의 2개의 태양이 있으며, 우선 라미네이트법에 있어서는 (A) 가식 시트를 예비 성형하는 공정, (B) 수지 성형체와 가식 시트를 적층 일체화시키는 사출 공정 및 (C) 가식 시트 전층이 적층되어 이루어지는 수지 성형체를 취출하는 공정이 차례로 실시된다.
- [0104] 한편, 전사법에 있어서는 상기한 (A) 공정과 (B) 공정 및 (C') 가식 시트가 적층되어 이루어지는 수지 성형체를, 가식 시트의 기재 필름이 형 내에 남겨진 상태에서 취출하거나 혹은 가식 시트 전층이 적층되어 이루어지는 수지 성형체를 취출한 후 가식 시트의 기재 필름을 박리하는 공정이 차례로 실시된다.
- [0105] 이러한 본 발명의 방법에 있어서는, 사출 성형형으로서 가동형이 소정 형상의 성형면을 갖는 암형형이고, 고정형이 볼록부를 갖는 수형형인 암수형 끼워 맞춤형인 조합을 이용해도 좋고, 혹은 가동형이 소정 형상의 성형면을 갖는 오목형이고, 고정형이 플랫폼인 조합을 이용해도 좋다.
- [0106] 다음에, 사출 성형형으로서 암수형 끼워 맞춤형의 금형을 이용한 전술한 도4 및 도5에 도시한 성형 공정에 따라서 본 발명의 방법의 바람직한 태양에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0107] [(A) 공정]
- [0108] 이 (A) 공정은 가식 시트의 예비 성형 공정이며, 상기 (A) 공정에 있어서는 우선 가식 시트(100)를 소정 형상의 성형면을 갖는 암형 금형(가동 금형)(70)의 상기 성형면에 대해 상기 가식 시트(100)의 기재 필름이 대면하도록 배치한다. 계속해서, 상기 가식 시트(100)를 열반(90)에 의해 가열, 연화시킨다. 이 경우의 가열 온도는 글래스 전이 온도 근방의 온도 이상이고, 또한 용융 온도(혹은 융점) 미만의 범위인 것이 바람직하다. 통상은 글래스 전이 온도 근방의 온도로 행하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 글래스 전이 온도 근방의 온도라 함은 글래스 전이 온도 ± 5 °C 정도의 범위를 가리키고, 본 발명에 있어서는 일반적으로 70 내지 80 °C 정도이다. 또한, 열반(90)으로서는 공지의 것을 이용하면 좋고, 복사 가열 방식, 전도 가열 방식, 유전 가열 방식 등 어떠한 방식의 것을 이용해도 좋다.
- [0109] 이 가식 시트(100)를 암형 금형(70)과 열반(90) 사이에 끼워 캐비티(72)의 개구면을 폐쇄하고, 암형 금형(70)에 마련된 흡기 구멍(74)을 통해 진공화를 행하는 동시에 필요에 따라서 열반(90)에 설치된 공기통을 통해 압공 공급을 행한다. 양 금형은 통상 30 내지 50 °C 정도로 가열되어 있다.
- [0110] 이러한 조작에 의해, 가식 시트(100)는 도4에 도시된 바와 같이 암형 금형(70)의 성형면에 따라 연신되어 밀착됨으로써 소정의 형상으로 예비 성형된다.
- [0111] [(B) 공정]
- [0112] 이 (B) 공정은 사출 성형 공정이며, 상기 (B) 공정에 있어서는 상기한 바와 같이 성형면에 따라 밀착된 가식 시트(100)를 갖는 암형 금형(70)과 수형 금형(고정 금형)(80)을 형 체결한 후, 양 금형에서 형성되는 캐비티 내에

유동 상태의 수지 성형 재료를 사출하여 고화시킴으로써 형성된 수지 성형체와 가식 시트(100)를 적층 일체화시킨다. 구체적으로는, 열반(90)을 되피시키고 도5에 도시된 바와 같이 압형 금형(70)을 전진시킴으로써 수형 금형(80)과 합체시켜 형 체결을 행한 후, 압형 금형(70)과 수형 금형(80) 사이에 형성되는 캐비티 공간에 수형 금형(80)에 마련된 게이트(84)를 통해 유동 상태의 수지 성형 재료(P)를 주입 충전하여, 고화시킴으로써 사출 성형을 행한다. 수지 성형 재료(P)가 열가소성 수지인 경우는 가열 용융에 의해 유동 상태로 하고 냉각하여 고화시킨다. 수지 성형 재료(P)가 열경화성 수지인 경우에는, 미경화의 액상 조성물을 이용하여 화학 반응에 의해 경화시켜 고화시킨다. 이에 의해, 압형 금형(80) 내의 가식 시트(100)가, 형성된 수지 성형체와 일체화하여 접착된다.

[0113] [(C) 공정, (C') 공정]

[0114] 이 (C) 공정 및 (C') 공정은 가식 시트가 적층 일체화된 수지 성형체를 사출 성형형 내로부터 취출하는 공정으로, (C) 공정은 라미네이트법의 경우이고, (C') 공정은 전사법의 경우이다.

[0115] (C) 공정에 있어서는 압형 금형(70)을 수형 금형(80)으로부터 이격시켜 가식 시트(100)의 전층이 적층되어 이루어지는 수지 성형체를 취출하고, 가식 시트에 수지 성형품으로부터 주위로 넓어진 잉여부가 있으면 적절하게 트리밍하여 원하는 가식 수지 성형품을 얻는다. 한편 (C') 공정에 있어서는, 압형 금형(70)을 수형 금형(80)으로부터 이격시켜, 가식 시트(100)가 적층되어 이루어지는 수지 성형체를 상기 가식 시트(100)의 기재 필름이 압형 금형(70)에 남겨진 상태로 취출하거나 혹은 가식 시트(100)의 전층이 적층되어 이루어지는 수지 성형체를 취출한 후, 상기 가식 시트(100)의 기재 필름을 박리함으로써 원하는 가식 수지 성형품을 얻는다.

[0116] 또한, 사출 성형형으로서 가동형이 소정 형상의 성형면을 갖는 오픈형이고, 고정형이 플랫폼인 조합을 이용하는 경우도 가식 수지 성형품의 제조 공정에 대해서는 상기와 마찬가지로이다. 또한, 본 발명의 사출 성형 동시 가식 법에서 이용하는 가식 시트는 매엽, 연속 띠형 중 어느 쪽이라도 좋다.

[0117] 다음에, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만 본 발명은 이들의 예에 의해 전혀 한정되는 것이 아니다.

[0118] 또한, 기재 필름의 신장율 200 %시에 있어서의 MD 및 TD의 응력(온도 80 ℃)은 명세서 본문에 기재하는 조건에 따라서 측정하였다.

[0119] <제1 내지 제3 제조예>

[0120] 디카르복실산 성분으로서 테레프탈산을, 또한 글리콜 성분으로서 에틸렌 글리콜 및 1, 4-시클로헥산디메탄올을 이용하고, 이들을 공중합하여 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트를 얻었다. 이것을 수지 원료로서 이용하여 공중합비 및 연신 배율을 조정함으로써 표 1과 같이 TD 및 MD 방향의 80 ℃에 있어서의 200 % 신장시 응력 9.4 내지 19.5 N/cm²의 범위에 분포하는 3 종류의 필름(a, b 및 c)을 얻었다.

[0121] <제1 내지 제3 비교 제조예>

[0122] 디카르복실산 성분으로서 테레프탈산 및 이소프탈산을, 또한 글리콜 성분으로서 에틸렌 글리콜을 이용하고, 이들을 공중합하여 카르복실산 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트를 얻었다. 이것을 수지 원료로서 이용하여, 공중합비 및 연신 배율을 조정함으로써 표 1과 같이 TD 및 MD 방향의 80 ℃에 있어서의 200 % 신장시 응력이, 표 1에 나타내는 것인 3 종류의 필름(d, e 및 f)을 얻었다.

[0123] [표 1]

[0124]

	필름의 종류	200 % 신장시 응력(N/cm ²)	
		MD	TD
제1 제조예	a	14.6	9.4
제2 제조예	b	19.5	10.7
제3 제조예	c	18.9	14.1
제1 비교 제조예	d	23.2	24.8
제2 비교 제조예	e	14.7	과단
제3 비교 제조예	f	과단	과단

[0125] <제1 내지 제3 실시예, 제1 내지 제3 비교예>

- [0126] (1) 가식 시트의 제작
- [0127] 기재 필름으로서, 제1 내지 제3 제조예 및 제1 내지 제3 비교 제조예에서 제작한 두께 50 μm 의 연신 필름(a 내지 f)을 각각 이용하여 도1에 도시한 구성의 가식 시트를 각각 제작하였다.
- [0128] 각 기재 필름의 한쪽면에 폴리에틸렌 왁스로 이루어지는 두께 0.2 μm 정도의 이형층을 설치하고, 그 위에 전사층을 형성하였다. 전사층으로서는, 우선 아크릴계 수지를 포함하는 도공액을 도포, 건조하여 두께 7 μm 의 박리층을 형성하였다.
- [0129] 계속해서, 상기 박리층 상에 그라비아 잉크를 이용하여 그라비아 윤전 인쇄에 의해 나뭇결 모양을 형성하고, 장식층인 무늬 잉크층을 설치하였다. 잉크로서는, 아크릴계 수지의 바인더에 변형, 황연 및 카본블랙으로 이루어지는 안료를 첨가한 것을 이용하였다. 또한, 그 위에 아크릴계 수지와 염화비닐-초산비닐 공중합체를 질량비 1:1의 비율로 포함하는 도공액을 도포, 건조하고, 두께 10 μm 의 접착제층을 설치하여 가식 시트를 각각 제작하였다.
- [0130] (2) 가식 수지 성형품의 제작
- [0131] 상기 (1)에서 얻어진 각 가식 시트를 이용하는 동시에, 수지 성형 재료로서 ABS 수지[니혼 에이앤드엘 가부시끼 가이사제, 상품명 「클러스틱 MTH-2」]를 이용하여, 도4 및 도5에 도시한 공정도에 따라서, 사출 성형 동시 가식 법에 의해 라미네이트 타입의 가식 수지 성형품을 제조하였다. 예비 성형 조건 및 사출 성형 조건을 이하에 나타낸다.
- [0132] 또한, 압형 금형으로서 도3에 도시한 바와 같은 파형상의 성형면을 갖는 금형을 이용하였다.
- [0133] <예비 성형 조건>
- [0134] 열반 설정 온도 : 300 $^{\circ}\text{C}$
- [0135] 열반-필름간 거리 : 15 mm(비접촉으로 복사 가열)
- [0136] 가열 시간 : 5초
- [0137] 가식 시트 온도 : 70 내지 80 $^{\circ}\text{C}$
- [0138] 성형 방법 : 진공 압공 성형
- [0139] <사출 성형 조건>
- [0140] 사출 수지 : ABS 수지(전출)
- [0141] 수지 온도 : 230 $^{\circ}\text{C}$
- [0142] 금형 온도 : 50 $^{\circ}\text{C}$
- [0143] 사출 압력 : 140 MPa
- [0144] 사출 시간 : 3초
- [0145] 냉각 시간 : 20초
- [0146] 게이트 : 6군데
- [0147] 얻어진 각 가식 수지 성형품에 있어서의 가식 시트의 침부 상태를 눈으로 관찰하여, 가식 시트의 성형성을 하기의 기준으로 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0148] 판정 기준
- [0149] ○ : 가식 시트에 주름, 부유, 박리, 파손이 모두 보이지 않는다.
- [0150] △ : 가식 시트에 주름이나 부유가 약간 보인다.
- [0151] × : 가식 시트에 주름, 부유, 박리, 파손 중 어느 하나가 보여 실용상 문제가 있다.
- [0152] [표 2]

	필름의 종류	가식 시트의 성형성
제1 실시예	a	○

제2 실시예	b	○
제3 실시예	c	○
제1 비교예	d	×
제2 비교예	e	△~×
제3 비교예	f	×

[0154] 이상의 결과로부터, 가식 시트에 있어서의 기재 필름이 본 발명의 요건을 충족시키고 있으면 상기 가식 시트는 성형성이 우수한 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

[0155] 본 발명의 가식 시트는 양호한 성형성을 갖고, 사출 성형 동시 가식법으로 성형되는 가식 수지 성형품용으로서 적합하게 이용된다. 또한, 본 발명의 가식 시트를 이용함으로써 품질이 양호한 가식 수지 성형품을 제작할 수 있고, 차량 내장재, 가전 제품의 표면 부재, 잡화 등 각종 용도에 이용된다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도1은 본 발명의 가식 시트의 구성의 일예를 도시한 단면도이다.

[0032] 도2는 본 발명의 가식 수지 성형품의 구성의 일예를 도시한 부분 단면도이다.

[0033] 도3은 실시예 및 비교예에서 이용한 압형 금형의 단면도이다.

[0034] 도4는 사출 성형 동시 가식법에 있어서의 일예의 성형 공정의 일부를 도시한 설명도이다.

[0035] 도5는 사출 성형 동시 가식법에 있어서의 일예의 성형 공정의 일부를 도시한 설명도이다.

[0036] [부호의 설명]

[0037] 1 : 기재 필름

[0038] 2 : 이형층

[0039] 3 : 박리층

[0040] 4 : 장식층

[0041] 5 : 집착제층

[0042] 6 : 전사층

[0043] 7 : 수지 성형체

[0044] 10, 100 : 가식 시트

[0045] 20 : 가식 수지 성형품

[0046] 60 : 사출 성형 동시 가식 장치

[0047] 70 : 압형 금형

[0048] 72 : 캐비티

[0049] 74 : 흡기 구멍

[0050] 75 : 진퇴 장치

[0051] 80 : 수형 금형

[0052] 82 : 코어부

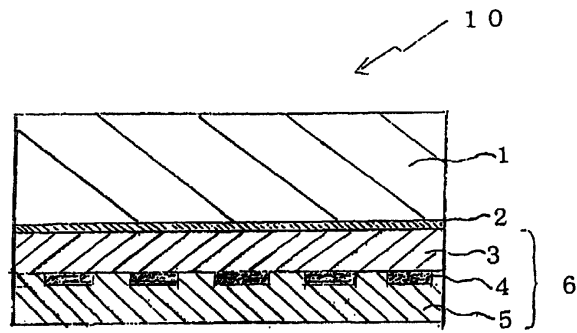
[0053] 84 : 게이트

[0054] 90 : 열반

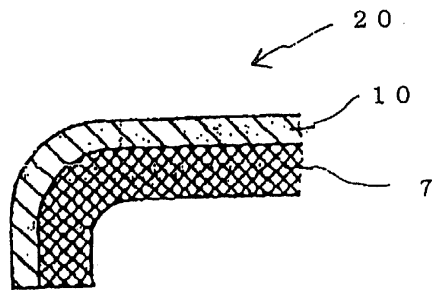
[0055] P : 수지 성형 재료

도면

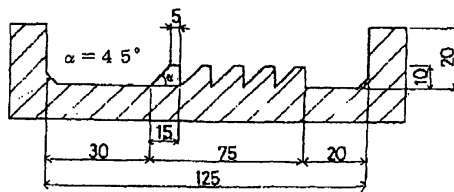
도면1



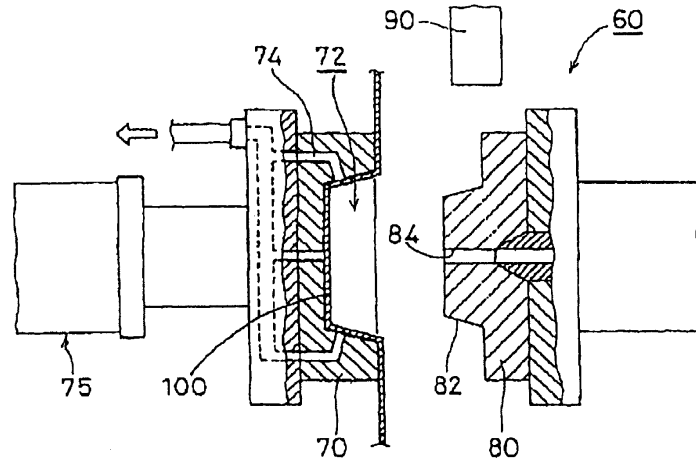
도면2



도면3

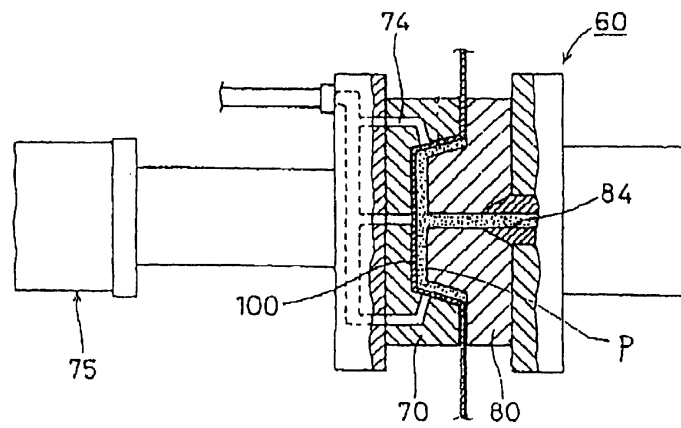


도면4



(a)

도면5



(b)