(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
B29C 47/14 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년11월10일
(11) 등록번호 10-0643549
(24) 등록일자 2006년11월01일

(21) 출원번호 10-2000-7006017
(22) 출원일자 2000년06월02일
번역문 제출일자 2000년06월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1998/007749
국제출원일자 1998년12월02일
(65) 공개번호 10-2001-0032728
(43) 공개일자 2001년04월25일
(87) 국제공개번호 WO 1999/29766
국제공개일자 1999년06월17일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 크로아티아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장
19753972.6 1997년12월05일 독일(DE)
19813001.5 1998년03월25일 독일(DE)

(73) 특허권자
룀 게엠베하
독일 데-64293 다름슈타트 키르쉔알레 45

(72) 발명자
눔리히우베
독일데-64331바이테르슈타트루드비히슈트라쎄39아

호프만클라우스
독일데-64347그리스하임할가르텐슈트라쎄69

카우베페터
독일데-64380로쓰도르프드로쎌벡8

쉬미트호르스트

독일데-64342제하임-유겐하임임나흐티갈렌벡4

페터하인쯔
독일데-64380로쓰도르프타우누스슈트라쎄92

(74) 대리인 이병호
김영관
홍동오

심사관 : 송종민

(54) 필름-인서트 성형방법으로 제조될 수 있는, 양면이 고광택성이고 겔 바디를 함유하지 않는 표면 경화된 PMMA 필름의 제조방법

요약

독일 특허원 제195 44 563호에 따르는 내충격성이 제공된 PMMA 성형 물질을 고광택성이고 본질적으로 겔 바디가 없으며 "일체식 성형-필름-장식" 방법으로 가공될 수 있는 표면 경화 필름으로 가공처리한다. 용융물을 압출기에 의해 제조하여, 가요성 립 노즐을 통해 본 발명의 글레이징 로울에 공급하며, 당해 로울은 로울 슬릿내에서 특히 높은 로킹 압력을 형성시키기 위해 배치된다. 평활 로울은 캠버화된다. 필름은 고가의 열가소성 성형품의 표면 장식용으로 사용된다.

대표도

도 2

색인어

열가소성 성형품, 글레이징 로울, 광택, 필름, PMMA 성형 물질

명세서

기술분야

프린트된 폴리메틸 메타크릴레이트 필름(PMMA)을 갖는 사출 성형품을 장식하기 위해서는, 프린트가 특정한 "심부 효과(depth effect)"를 달성하기 위해 두께가 80 내지 300㎛인 기판과 함께 동시적층되어 프린트된 PMMA 필름을 예비성형하여 목적하는 기하학적 형태로 스탬핑(stamping)한 다음, 사출 성형 다이에 넣고 후-성형(back-mold)하거나 로울 스톡 형태의 프린트된 PMMA 필름을 사출 성형 다이로 도입시켜 후-성형한다. 후-성형을 프린트면 상에서 수행하면 프린트가 UV 흡수제를 함유하는 PMMA 필름에 의해 보호된다. 후-성형에 사용하는 재료의 예는 하기 열가소성 수지 및 중합체 배합물: ABS, PC/ABS 배합물, PVC, PC, PC/ASA 배합물, PP, PP 배합물을 포함한다.

장식을 위해서는, 프린트된 필름형 성형품(임의로 예비성형)을 사출 성형 다이에 넣고 후-성형하거나 로울 스톡 형태의 프린트된 PMMA 필름을 사출 성형 다이로 도입시켜 후-성형하거나 PMMA 필름을 열가소성 적층 기판상에 적층시키고 사출 성형 다이에 넣고(임의로 예비성형하고) 후-성형한다. 본 발명의 프린트된 필름과 적층될 수 있는 적층 기판으로서, 예를 들면, 하기 열가소성 수지: ABS, 폴리카보네이트-ABS 배합물, ASA(아크릴산 에스테르, 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합체), 폴리카보네이트-ASA 배합물, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀, PVC 및 폴리페닐렌-함유 배합물을 사용할 수 있다. 모든 열가소성 물질은 유리 섬유 또는 무기 충전제에 의해 보강될 수 있다.

PMMA 필름은 보호 라커의 기능을 나타낸다. 보호 라커로 보호되거나 직접 프린트되거나 전사 방법(열 전사, 수성 전사)에 의해 프린트된 사출 성형품과는 달리, 프린트된 PMMA 필름을 사용한 표면 장식은 하기 이점을 제공한다:

· 확실한 비용 절감(표면 마감처리 및 장식이 1단계 방법으로 수행됨)

· 용매를 사용하지 않는 방법

·고가의 설비 지출이 없고 환경친화적임

·프린트 디자인의 단순한 변화

·더욱 자유로운 디자인

사출 성형 공정과 동시에 열가소성 성형품을 프린트 필름으로 장식하는 것은 "일체식 성형 필름 장식(in-mold film decoration)"으로 일반적으로 공지되어 있다. 이러한 방법의 가장 공지된 형태는 "인서트-성형"이라 칭하는 것이다. 이러한 목적으로, 장식용으로 프린트된 PMMA 필름은 열가소성 적층 기판과 동시적층됨으로써 강화된다. 이러한 목적으로, 바람직하게는 ABS, ASA, PC, PVC, PP, PPE 및 이들 물질의 배합물을 사용한다.

필름 적층체는 열성형 방법에 의해 목적하는 기하형태로 성형되고 스탬핑된다. 이어서, 예비성형물은 성형품의 실질적 제조를 위해 후-성형 공정으로 공급된다. 이러한 목적으로, 예비성형물을 대부분 자동적으로 사출 성형 다이에 넣고 열가소성 플라스틱으로 후-성형한다. 후-성형을 위해, 바람직하게는 ABS, ASA, PC, PVC, PP, PPE 및 이들 물질의 배합물이 사용된다. 적층 기판을 충분한 두께로 사용하는 경우, 후-성형할 필요가 없고 성형되지 않고 스탬핑 또는 절단된 적층체를 성형품으로서 직접 사용할 수 있다.

매우 능률적인 공정 제어 및 신속한 디자인 변화의 가능성에 의해, "일체식 성형 필름 장식"은 성형품의 가공업자 또는 제조자에게 더욱 일반적이고 더욱 복잡한 방법에 대한 대체 옵션을 제공한다.

예를 들면, 투명한 탄성 라커로 프린트한 다음 투명한 열가소성 수지로 후-성형한 PMMA 필름은 매우 합리적인 방법으로 자동차의 미등(tail-light) 렌즈를 제조하는데 사용할 수 있다. 투명한 열가소성 수지로서, 바람직하게는 PMMA 성형 화합물, SAN, 폴리스티렌 성형 화합물, 폴리카보네이트 및 PMMA/SAN 배합물을 사용한다.

이 방법은 신규하고 고가인 다성분 사출 성형 다이를 제작할 필요 없이 신속한 디자인 변화의 가능성을 제공한다. 또한, 다성분 사출 성형을 위한 복잡한 PMMA 성형 화합물의 복잡한 착색 단계가 필요치 않다.

이러한 유형의 적용에서, "일체식 성형 필름 장식"은 기능적 표면으로서 미등 렌즈를 임의로 함유할 수 있는 자동차 본체용의 완전한 외부 부품의 제조를 가능케한다.

이러한 적용에서, 투명한 탄성 라커로 프린트한 PMMA 필름은 성형품의 제조 공정 전에, 후-성형에서 사용되는 고온, 가압, 용융 열가소성 물질로부터 라커를 보호하기 위해 강성을 증가시키는 투명한 열가소성 적층 기판으로 임의로 후-성형할 수 있다.

매우 경제적으로 작동하는 "일체식 성형 필름 장식"의 특정 양태는 기계적 성형 및 후-성형 둘 다를 조합하여 사용하는데, 여기서는 이러한 기계적 성형 및 후-성형이 로울 스톡의 형태의 프린트 필름을 기초로 하여 하나의 공정으로 수행된다. 이러한 방법이 일반적으로 "필름-인서트 성형"으로 공지되어 있다.

"일체식 성형 필름 장식"에 의해 사출 성형품을 장식하기 위해 PMMA 필름을 사용하는 경우, 엄격한 요건이 PMMA 필름 물질에 부과된다:

·프린트 공정에서의 우수한 취급 용이성 또는 즉, 충분한 신장성(extensibility)

·PMMA 필름으로 장식된 성형품의 스크래치를 방지하기 위한 높은 표면 경도(연필 경도 HB이상)

·높은 표면 광택도 ≥ 120(DIN 67530에 따르는 기술로 측정)

·17면에 기술된 방법에 따르는 2% 미만의 낮은 헤이즈 형성

·낮은 표면 헤이즈 < 1.5%

·200㎠ 당 최대 1겔 바디(gel body)의 매우 낮은 겔-바디 수

·표준 PMMA와 비교하여 높은 내후성

·충분한 UV 광 흡수성; 290 내지 370nm의 영역에서의 UV 흡수도 < 1%

배경기술

독일 특허 DE 제3842796호(Rohm GmbH)에는 작은 크기의 탄성중합체 입자를 갖고 탄성중합체 함량이 높은 PMMA 성형 화합물을 기본으로 하는 PMMA 필름이 기술되어 있다. "표면 경도" 파라미터와 관련하여, 본 발명의 필름은 이러한 성형 화합물로는 제조할 수 없다.

국제 특허 제WO 96/30435호 및 유럽 특허 제763560호(Mitsubishi Rayon)에는 특정 PMMA 조성[특정 입자 직경을 갖는 폴리부틸 아크릴레이트를 기본으로 하는 충격-강도 개질제 뿐만 아니라 PMMA 매트릭스 중합체 III 및 (임의로) 첨가되는 용융-강도 개질제(중합체 I)]을 기준으로 하여 두께가 0.3mm 이하인 PMMA 필름의 제조가 기술되어 있다.

상기 필름은 단일-로울 공정(달리말해, 냉각-로울 용융-캐스팅 공정으로 공지됨)에 의해 제조되고, 이 공정에서 열가소성 용융물은 냉각 및 고형화 공정 동안 단일 금속 로울과 접촉하여 냉각된다. 본 발명의 청구의 범위에서 청구된 두께 범위의 필름을 제조하기 위한 열가소성 용융물은 두개의 금속 로울 사이에서 성형될 수 없다는 것은 명백히 교시되어 있다.

2-로울 방법과 비교하여, 이 방법은 필름 품질에 결정적인 영향을 주는 중요한 단점이 존재한다. 단일 냉각 로울에서 성형시, 2-로울(평활화) 방법과는 반대로, 주로 충격 강도-개질된 PMMA 성형 화합물에 의해 형성되기 쉬운 겔 바디가 하부 필름 표면에 존재하지 않으므로 광학 결점으로서 육안으로 보이게 된다. 이러한 방법은 명백한 가시적 단점이 겔 바디 영역에서 명백하다는 점에서 장식 필름의 제조를 위한 연속 프린트 공정에서 특히 불리하다. 또한, 냉각 로울의 반대쪽에 위치하고 공기중에서 자연적으로 냉각되는 필름 표면은 탄성중합체 입자의 용적 축소와 PMMA 매트릭스의 용적 축소의 차이로 인한 뚜렷한 표면 헤이즈를 나타낸다. 여기서는 뚜렷한 "피크-앤드-밸리" 표면 구조가 형성되어 광을 산란시키므로 불리한 헤이즈 효과를 야기한다.

독일 특허 DE 제19544563호(Rohm GmbH)에는 본 발명의 필름 제조에 사용되는 내충격성 PMMA 성형 화합물이 기술되어 있다.

독일 특허 DE 제4018530호(Rohm GmbH)에는 유리 전이 온도가 50℃ 이상인 열가소성 플라스틱으로부터 두께가 1mm 미만인 고체 판 또는 필름을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 평활화는 필름을 무한 벨트에 넣음으로써 수득한다. 수득한 판 또는 필름은 배향 및 복굴절이 실제로 없다.

유럽 특허 EP 제659829호(Rohm GmbH)에는 내후성 필름과 이와 같이 피복된 성형품이 기술되어 있고, 여기서 필름은 내후성 뿐만 아니라 UV 방사선도 흡수하는 기능을 갖는다. 이는 PMMA로 이루어진 경질상 및 인성상을 포함하며, UV 흡수제는 경질상에 함유된다.

유럽 특허 제391193호(Bayer AG)에는 양면이 광택을 띄고 두께가 0.6mm 미만인 광학적으로 등방성인 압출 필름의 제조방법이 기술되어 있다:

1. 압출시킨 다음, 라커처리된 탄성 로울과 고광택 스틸 로울 사이에서 압연시킴으로써 제조되거나,

2. 압출시킨 다음, 연마된 탄성 로울과 고광택 스틸 로울 사이에서 압연시킴으로써 한면이 고광택이고 다른 면이 광택이 없는 필름을 제조하는 제1 단계 및 제1 단계에서 제조된 필름을 필름의 무광택면(matt side)을 동일한 열가소성 플라스틱의 용융물로 피복시키고 수득한 피복 필름을 고광택 스틸 로울과 연마된 탄성 로울 사이에서 다시 한번 압연하는 제2 단계(여기서, 당해 피복 필름의 고광택면이 연마된 탄성 물질의 로울쪽으로 향해 있다)를 포함하는, 2단계 압출에 의해 형성된다.

기술적으로 복잡하고 매우 고가의 제조 비용이 드는 상기한 두 가지 방법은 현재 선행 기술에서는 로울 갭(gap)에서 조절이 어려운 정도의 매우 큰 힘으로 인해, 2개의 고광택 스틸 로울 사이에서 양면이 광택인 필름을 제조하는 것은 비현실적인 것으로 고려되고 있다.

방법 1은 산업적으로 대량 규모로 달성할 수 없다는 단점이 있는데, 그 이유는 고무 로울상의 라커층이 고융점의 영향하에서 매우 급속하게 취약해지기 때문이다. 고융점의 영향을 감소시키기 위해, 라커처리된 고무 로울을 수욕에서 냉각시킬 수 있으나, 수분이 필름의 표면 품질에 불리한 영향을 줄 수 있다.

방법 2는 경제적인 관점에서 매우 바람직하지 않은데, 그 이유는 필름이 2 단계 압출로 제조되어야 하기 때문이다. 또한, 필름을 용융물로 압출 피복시킨 다음 특히 본 발명의 청구의 범위에 따라서 청구된 두께 범위로 압연시키면 바람직하지 않은 표면 특성이 초래된다.

유럽 특허 제195075호(Exxon)에는 압출 웹이 필름의 연화점 이상의 온도에서 대향(contra)-회전 로울 사이의 갭을 통해 통과하는, 탄성중합체 10 내지 85중량% 및 폴리올레핀 90 내지 15중량%를 포함하는 필름의 제조방법이 기술되어 있다. 로울 중 하나는 고광택 냉각 로울이고 다른 하나의 로울은 고광택 고무 표면을 갖는 로울이므로, 이때 필름은 냉각된다.

이러한 방법으로 수득한 필름은 두께가 25 내지 250㎛(10^{-6}m)이다. 형체력(locking force)은 기술되어 있지 않으며 유럽 특허 EP 제391193호의 논의에서 언급된 단점이 이 경우에도 존재한다.

유럽 특허 제212355호(Bayer AG)에는, 경우에 따라, 접착제가 없는 폴리우레탄 층으로 프린트된 폴리카보네이트 필름이 기술되어 있다. 필름을 매트하거나 구조화된 냉각 로울 위에서 연신시킴으로써 필름은 한면이 매트하거나 한면이 구조화된다. 이러한 방법으로 수득한 필름은 프린트되고 후-성형된다. 아크릴로니트릴, 부타디엔 및 스티렌의 공중합체가 후-성형용 플라스틱으로 사용된다.

유럽 특허 EP 제294705호(Rohm GmbH)에는 사용하는 양면이 평활화된 필름의 제조방법이 기술되어 있으며, 당해 방법에서는 평활화 부재로서 이 방법으로 이전에 제조하여 재생한 미리 평활화시킨 필름을 사용한다.

문헌[참조: A. Huemer, Kunststoffe, 87 (1997), 10, pp. 1351 ff 및 H. Gross, Kunststoffe, 87 (1997), 5, p. 564)에는 글레이징(glazing) 로울의 장점과 단점이 기술되어 있다. 후에머(Huemer)는 "단위 길이 당 비교적 높은 압력을 사용한 실험은 실패하는데, 그 이유는 이에 의해 로울 갭에서의 일시정지 시간과 중합체에서의 이완 시간이 변하지 않기 때문이다"라고 언급한다.

후에머에 의해 기술된 측정치(노즐 출구 속도와 인출 속도의 정확한 비율)는 표면 품질이 우수한 필름을 수득하기에 충분치 않다. 후에머의 관찰과는 반대로, 표면을 평활화시키는데 필요한 것은 로울 갭에서 단위 길이 당 가능한 최저 압력이 아니라 가능한 최고 압력이다.

발명의 상세한 설명

그러므로, 내충격성 PMMA 성형 화합물로부터 두께가 ≤ 0.3㎜인 필름을 제조하는 경제적인 작동 방법을 제공할 필요가 있으며, 이 방법은 산업적 대량 규모로 조작할 수 있고 또한 양면이 고광택성이고 겔 바디가 거의 없으며 장식 용도에 적합한 표면 경도를 갖는 표면 품질을 보장한다. 또한, 필름은 프린트 공정 뿐만 아니라 "일체식 성형 장식" 공정중에 확실하고 경제적으로 조작되어야 하므로 우수한 신장성을 가져야 한다.

따라서, PMMA 성분의 적절한 선택에 최대 가치를 두어야 하며, 특히, 표면 경도와 신장성간의 밸런스가 중요하다.

이후에 기술되고 표면 장식 용도에 필요한 PMMA 필름의 특징은 하기의 경우에만 달성될 수 있다:

·폴리부틸 아크릴레이트계 내후성 충격 강도 개질제가 사용된다.

·사용된 충격 강도 개질제가 유효 탄성중합체 상의 특정 최소 입자 크기를 갖는다(입자-크기 범위).

·사용된 충격 강도 개질제는 바람직한 형태학적 구조(인성 상과 탄성중합체 상의 확실한 분리, 가능한 높은 유효 탄성중합체 함량, 가능한 큰 입자 크기)로 인해 비교적 높은 희석도로 사용되므로 필요한 최저 표면 경도를 보장할 수 있다.

·특별한 성형 화합물의 제조방법이 필름 원료의 제조에 사용되는데, 이 방법은 통합된 충격 강도 개질제 응집 기술로 인해 충격 강도 개질제의 제조에 사용되는 수용성 중합 보조제를 충분히 분리시키므로 수증기의 작용하에서 단지 약간의 필름 헤이징 경향이 나타나도록 보장한다.

·프린트 공정에서의 우수한 조작성(일반적으로 장식용으로 프린트된 PMMA 필름은 "필름 인서트 성형"에 사용된다), 또는 다시 말해 충분한 신장성

·PMMA 필름으로 장식된 성형품의 스크래치를 방지하기 위한 높은 표면 경도(연필 경도 HB이상)

·15면에 기술된 방법에 따르는 2% 미만의 낮은 헤이즈 형성

·낮은 표면 헤이즈 < 1.5%

·200㎠ 당 최대 1겔 바디의 매우 낮은 겔-바디 수

·표준 PMMA와 비교하여 우수한 내후성

·충분한 UV 광 흡수성; 200 내지 370nm의 영역에서의 UV 흡수도 < 1%.

사용된 내충격성 PMMA 성형 화합물의 제조는 독일 특허 제19544563호(Rohm GmbH)에 기술되어 있다.

또한, 본 발명에 따르는 필름 성형 방법은 높은 필름 품질(매우 낮은 겔 바디 수, 높은 표면 광택, 높은 내후성, 낮은 표면 헤이즈)을 보장하기 위해 필요하다. 상기 언급한 특성들을 조합하는 것은 본 발명의 청구의 범위에서 청구된 두께 범위로 필름을 제조하는데 통상적으로 사용되는 냉각-로울 방법에서는 가능하지 않다.

본 발명의 필름은 특수 로킹 시스템과 거울과 같은 고광택을 갖도록 연마된 특수 캠버형(camber) 스틸 로울쌍을 사용하여 글레이징 로울 기술을 기본으로 하는 특수한 성형 방법으로 제조되며, 여기서, 이들 쌍의 로울 갭에서 본 발명의 필름의 성형이 달성된다. 지금까지는 글레이징 로울 기술에 의해 훨씬 두꺼운 필름만이 제조되어 왔다(d > 0.3㎜; 참조: "Films for thermoformed packagings", VDI-Verlag, 1992).

본 발명의 필름(두께 범위 80 내지 300㎛, 바람직하게는 95 내지 250㎛, 특히 바람직하게는 105 내지 250㎛)을 제조하기 위해서는, 로울 갭내에 매우 큰 형체력이 요구된다. 이전에 사용된 디자인[토글-레버 로킹(toggle-lever locking), 도 1 참조 또는 통상의 액압형 로킹]으로는 이러한 형체력을 달성할 수 없었다. 이와 같은 큰 형체력을 대략적으로만 적용하기 위한 액압형 로킹은 본 발명의 해결책보다 디자인의 관점에서 훨씬 더 복잡하다. 큰 형체력의 형성은 본 발명의 디자인에 의해 놀라운 방식으로 달성된다: 평활 갭을 구성하는 로울 중 하나는 글레이징-로울 스탠드에 부동으로 고정시킨다. 두번째로, 이동성 로울은 트러스트 로드(thrust rod)와 연결된 웜 기어(worm gear)를 갖는 두개의 수평 적재된 드라이브(전기 또는 액압)에 의해 로울 베어링상에 위치시킨다(참조: 도 2).

이러한 방식으로, 로울 사이의 목적하는 갭에 대해, 용융물에 의해 야기된 압력으로 인한 로울 갭의 개방을 막는다. 이와 함께 달성할 수 있는 최대 로킹 압력은 1500N/㎝이다.

단축 또는 이축 스크류 압출기에 의해 제조된 용융물(일정한 용융물 흐름을 보장하기 위해 용융물 펌프를 임의로 사용할 수 있다)은 필름 압출용으로 배치된 노즐을 통해 본 발명의 성형 방법에 공급된다. 용융물은 규정된 로울 갭에서 치수화되고 거울과 같은 고광택을 갖도록 연마된 온도-조절 로울의 표면에 의해 평활화되고 냉각된다(DIN 4768에 따라 측정된 피크-대-밸리 높이 RA 0.002 내지 0.006; RT=0.02 내지 0.04). 하나 또는 둘 다의 로울은 캠버형 기하형태로 존재하거나 캠버형 기하 형태로 되도록 연마되어 실리더형으로부터 벗어난다. 캠버는 로울 직경에 대해 0.1 내지 0.2mm에 이른다. 이러한 캠버는 필름의 폭 전반에 걸친 균일한 두께 분포를 위해 매우 중요하다.

"캠버"의 정의: 로울의 가장자리에서 중심까지의 직경의 포물선적 증가이다(참고 문헌: Hensen, Knappe, Patente, Plastic Extrusion Technology II, Extrusion Machines, Hanser-Verlag, 1986). 캠버는 수득하고자 하는 필름 두께와 폭에 적당해야 한다(다시 말해, 보편적으로 사용가능한 캠버는 없다).

또는, 균일한 두께 분포를 보장하기 위해 하기 디자인의 특징을 채택할 수 있다:

·로울 축의 교차("축 교차")

·로울의 대향-굴곡("로울 벤딩")

이러한 두 방법은 글레이징 로울에서는 일반적이지 않은데, 그 이유는 이들이 이 경우에 디자인이 크게 복잡해지기 때문이다. 이들은 일반적으로 압연 시스템에서 사용된다.

본 발명의 방법의 결과로, 양면이 고광택성이고 겔 바디가 거의 없는 표면 특성이 우수한 필름에 수득된다.

본 발명의 방법은 또한 우수한 표면 특성을 갖는 폴리카보네이트 필름의 제조에 사용할 수 있다.

2-로울 방법에서, 탄성중합체-개질된 PMMA 용융물은 2개의 온도-조절 스틸 로울 사이에서 성형되고, 당해 스틸 로울의 표면 온도는 사용된 PMMA 매트릭스 중합체의 유리 전이 온도 이하이다. 이에 의해, 금속 또는 필름 표면에서 PMMA 매트리스 분자의 차등 연신(탄성중합체 상태와 비교하여 훨씬 큰 경화 경향을 갖는)이 이루어지므로 무시해도 좋을 정도의 낮은 표면 헤이즈를 갖는 고광택 필름 표면이 수득된다.

2-로울 방법은 또한, 평활한 필름 표면이 UV 광에 의해 유도된 부식에 덜 민감하기 때문에, 더욱 우수한 내후성 특성을 갖는다.

명확히, 양면이 고광택인 필름 표면은 매우 작은 입자 크기의 개질 성분(독일 특허 DE 제3842796호에 기재되어 있는 바와 같음)을 선택함으로써 냉각-로울 방법에 의해서도 달성할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 표면은 냉각-로울 방법에 의해 제조된 PMMA 필름에서 전형적으로 나타나는 겔-바디 형성을 나타내는데, 이는 표면 장식에서는 바람직하지 않다.

또한, 적합한 필름 연신성을 보장하기 위해서는 탄성중합체 입자 크기가 감소함에 따라 탄성중합체 농도를 증가시키는 것이 필요하다. 이는 반대로 장식 용도에 필수적인 표면 경도에 대해 바람직하지 않은 효과를 나타낸다(최저 요건은 "HB" 연필 경도, 바람직하게는 연필 경도 H 이상, 특히 바람직하게는 연필 경도 2H 이상이다).

열가소성 비결정성 플라스틱에 대한 최적의 성형 온도 범위는 유리 전이 온도(ET)와 소성~점성 흐름의 영역 사이에서 다양하다. 높은 표면 광택을 수득하기 위해, 평활-성형 로울의 표면 온도는 평활화 공정 동안 유리 전이 온도 이하의 값으로 조정해야 한다. 결과적으로, 열가소성 물질을 포함하는 필름은 로울 온도(T_G 이하이어야 한다)와 최적 열-성형 온도 범위 사이의 온도 차이가 클수록 박층을 형성하기가 점점 더 곤란해진다.

문헌[참조: H. Saechtling, Plastics Textbook, 21st Edition (1979)]의 166 페이지, 도 99로부터 명백한 바와 같이, 표면 광택이 우수한 얇은 필름의 열성형은 상기한 상황으로 인해 폴리메틸 메타크릴레이트의 경우보다 폴리카보네이트 경우에 훨씬 더 어렵다. 결과적으로, 사용된 평활화 공정으로 수득할 수 있는 최소 두께는 폴리카보네이트 압출의 경우에 약 120 ㎛이고 PMMA의 경우에 약 100㎛이다. 필요한 형체력은 두께가 감소함에 따라 지수적으로 증가한다.

또한, 열가소성 물질의 경우, 본 발명의 청구의 범위에서 청구한 평활화 공정을 사용한 필름 성형은 최적 열성형을 위한 온도 범위가 더 넓어짐에 따라 점점 더 간단해진다. 성형하고자 하는 용융물 필름이 평활 갭을 통해 통과함에 따라 가파른 온도 구배가 생기기 때문에, 성형하고자 하는 열가소성 수지는 적당히 넓은 열-성형 온도 범위를 가져야 한다. 결과적으로, PP 또는 PE와 같은 열가소성 수지를 본 발명의 청구의 범위에서 청구하는 필름으로 가공처리하기가 거의 불가능하다.

<u>시험 방법</u>

탄성률, 인장 강도 및 파단신도는 그립(grip) 간의 간격을 60mm로 하고 50mm/분의 신장율을 사용하여 ISO 527-3에 따라서 시험한다.

연필 경도는 ASTM D 3363-92a에 따라서 시험한다.

광택도는 DJN 67530에 따라서 60°에서 측정한다.

헤이즈는 ASTM D 1003에 따라서 측정한다. 표면 헤이즈의 계산을 위해, 양면을 실리콘 오일로 처리한 후의 필름 헤이즈를 비처리 조건에서 측정한 헤이즈로부터 뺀다.

겔-바디 수는 뢈(Rohm)의 사내에서 사용되는 방법에 의해 측정한다(Quality Assurance Working Instruction 1/021/220).

겔-바디는 확대에 의해 식별할 수 있고 표본이 앞 뒤로 움직일때 암에서 명으로 깜빡이는(flicker) 입자이다. 이들은 주로 용융 공정중에 파괴될 수 없는 고 분자량 성분이거나, 예를 들면, 충격-강도-개질된 PMMA의 경우에는 충격-강도 개질제 성분의 탄성중합체 입자의 응집에 의해 야기된다.

겔 바디는 아그파 개베르트(Agfa Gaervert)의 "Copea CP-3" 입자 계수기를 사용하여 필름 면적 200㎠에 대해 계수한다.

습기 작용 후의 헤이즈:

필름을 60℃(90% 상대 습도)로 96시간 동안 가열한 물에 넣는다. 그후, 헤이즈를 ASTM D 1003에 따라서 측정한다.

실시예

사용된 내충격성 성형 화합물의 제조 및 이의 조성은 독일 특허 제19544563호(뢈 게엠베하)에 기술되어 있다.

사용된 원료:

충격 강도 개질 성분의 라텍스 분산액:

하기 조성물을 갖는 3단계로 구성된 에멀젼 중합체:

제1 단계: 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트의 공중합체 = 95.7/4.0/0.3(중량부)

제2 단계: 부틸 아크릴레이트, 스티렌 및 알릴 메타크릴레이트의 공중합체 = 82/17/1(중량부)

제3 단계: 메틸 메타크릴레이트 및 에틸 아크릴레이트의 공중합체 = 96/4

제3 단계의 중량비는 23/40/30(중량부)이다. 라텍스 분산액은 45%(중량%)의 고체 함량을 갖는다.

매트릭스 중합체 1: 연속 괴상 중합에 의해 합성되고, 평균 분자량(중량-평균)은 110,000dalton이다. 메틸 메타크릴레이트 96중량%와 메틸 아크릴레이트 4중량%의 공중합체.

매트릭스 중합체 2: 배치 중합에 의해 합성되고, 메틸 메타크릴레아트 80중량%와 부틸 아크릴레이트 20중량%의 공중합체이다. 분자량(중량-평 균)은 270,000dalton이다.

매트릭스 중합체 3: 연속 괴상 중합에 의해 합성된다. 평균 분자량(중량-평균)은 110,000dalton이다. 메틸 메타크릴레이트 99중량%와 메틸 아크릴레이트 1중량%의 공중합체.

실시예 1, 2 및 4에서 원료로서 사용된 내충격성 PMMA 성형 화합물의 제조

실시예 1, 2 및 4에서 원료로서 사용된 내충격성 PMMA 성형 화합물은 2단계로 제조된다. 제1 단계에서, 조합된 응고/배합 장치에 의해 내충격성 성형 화합물 중간체를 제조한다. 제2 단계에서, 상기 성형 화합물 중간체를 이축 스크류 배합기에서 "매트릭스 중합체 2"와 혼합하여 최종 필름 원료를 수득한다. 성형 화합물 중간체 대 매트릭스 중합체 2의 혼합비는 1:1이고, 배합 중에 티누빈(Tinuvin) P(벤조트리아졸계 UV 흡수제, 시바 가이기에 의해 제조) 0.3중량%를 첨가한다.

단계 1은 현존 장치에 일렬로 연결된 2개의 압출기 중 하나에서 수행된다. 제1 압출기에서, 라텍스 분산액을 탈수시키고 용융물로서 공급된 "매트릭스 중합체 1"의 일부와 함께 통합한다. 배합 및 탈기 압출기로서 작용하는 제2 압출기에서, 매트릭스 중합체 1의 주요량을 측면의 충전 단위를 통해 첨가한다. 탈기 영역의 말단에서 광학 표백제 및 황변 안정화제를 마스터 배치를 통해 첨가한다. 도입량은, 제조된 성형 화합물 중간체를 기준으로 하여, 울트라마린 블루(Ultramarine Blue) 31 4ppm, 울트라마린 바이올렛(Ultramarine violet) 11 14ppm 및 황변 안정화제로서의 차아인산나트륨 40ppm을 포함한다. 분산액 대 매트릭스 중합체의 중량비는 82:63부이다.

실시예 3에서 원료로서 사용된 내충격성 PMMA 성형 화합물의 제조

실시예 3에서 원료로서 사용된 내충격성 PMMA 성형 화합물은 일렬로 연결된 2개의 압출기를 포함하는 조합된 응고-배합 장치에 의해 제조한다. 제1 단계에서, 라텍스 분산액을 탈수시키고 용융물로서 공급되는 "매트릭스 중합체 2"의 일부와 함께 통합한다. 배합 및 탈기 압출기로서 작용하는 제2 압출기에서, 매트릭스 중합체 2의 잔여량을 측면의 충전 단위를 통해 첨가한다. 탈기 영역의 말단에서 광학 표백제, 황변 안정화제 및 UV 흡수제를 마스터 배치를 통해 첨가한다. 도입량은, 제조된 성형 화합물을 기준으로 하여, 울트라마린 블루 31 4ppm, 울트라마린 바이올렛 11 14ppm, 차아인산나트륨 40ppm 및 마크 엘에이(Mark LA) 31(벤조트리아졸계 UV 흡수제, 아사히 덴카 제조) 0.5중량%를 포함한다. 분산액 대 매트릭스 중합체의 중량비는 42/81부이다.

실시예 1 및 3의 필름 제조(본 발명에 따름)

용융물을 120㎜ Φ 단축 스크류 압출기에 의해 제조하여, 필름 압출을 위해 구성된 가요성-립(lip) 노즐(1500㎜ 넓이)을 통해 본 발명의 글레이징 로울에 공급한다. 노즐-립 갭의 초기 고정값은 0.8㎜이다.

본 발명에 따라서, 글레이징 로울을 로울 갭에서 큰 형체력이 발생하도록 하기 위한 특수한 설계에 의해 구성한다(참조: 도 2).

평활 갭을 구성하는 로울 중에서, 하나는 압연 스탠드에 부동으로 고정된다. 이동성 로울은 트러스트 로드에 연결된 웜 기어를 갖는 2개의 수평-배치된 전기 드라이브에 의해 로울의 베어링에 위치한다. 이러한 방법으로, 발생된 형체력 1500N/㎝에 의해, 두께 0.125㎜의 필름을 제조하는 동안 로울 갭의 개방은 냉각 용융에 의해 유발된 압력으로 인해 방지된다. 용융물은 로울 갭에서 치수결정되고 거울과 같이 고광택 연마된 로울 표면에 의해 평활화 및 냉각되며(피크-대-밸리 높이 RA =0.004), 이러한 로울은 PMMA 매트릭스 중합체의 유리 전이 온도 미만으로 온도 조절된다. 이러한 2종 로울 중의 하나는 캠버화된다. 캠버는 0.1mm에 이른다.

결과적으로, 표면 헤이즈가 매우 낮고 양면이 고광택성이며 겔 바디가 없는 필름이 수득된다. 필름을 목적하는 디자인으로 프린트한 다음, "일체식 성형 필름 장식"에 의해 목적하는 장식 성형품으로 가공한다.

실시예 2의 필름 제조[비교 실시예, 인용된 미쯔비시(Mitsubishi)의 유럽 특허 제EP 763560호와 유사한 냉각-로울 방법]

용융물을 120㎜ Φ 단축 스크류 압출기에 의해 제조하여, 필름 압출을 위해 구성된 넓이가 1500㎜인 가요성-립 노즐을 통해 냉각-로울 필름-성형 시스템에 공급한다. 노즐-립 갭의 초기 고정값은 0.8㎜이다.

용융 필름을 냉각시킨 냉각 로울의 표면에 놓고 냉각시킨다. 그 결과, 본 발명에 따라서 제조된 필름에 비해, 비교적 표면 광택이 낮고 겔 바디 수가 높으며 휘도가 낮고 표면 헤이즈가 상당한 필름이 수득된다(참조: 표 1).

실시예 4의 필름 제조(비교 실시예, 토글-레버 로킹을 갖는 글레이징 로울, 참조 도 1)

용융물을 120㎜ Φ 단축 스크류 압출기에 의해 제조하여, 필름 압출을 위해 구성된 넓이가 1500㎜인 가요성-립 노즐을 통해 토글 레버 로킹이 장착된 글레이징 로울에 공급한다. 노즐-립 갭의 초기 고정값은 0.8㎜이다.

그 결과, 실시예 1 및 3의 필름 특성에 상응하는 표면 특성을 갖는 생성물이 수득된다. 그러나, 토글-레버 로킹 시스템을 사용해서는 300㎛ 이하의 목적하는 필름 두께를 수득하지 못한다. 연결부가 밀폐된 상태에서는 필수적으로 완전히 신장되지 않기 때문에(하중하에서 완전히 신장된 연결부는 무한히 큰 개방력을 요구한다), 이러한 로킹 시스템은 요구되는 매우 큰 형체력을 형성하는데 필요한 강성을 갖지 못한다. 이는 큰 대항력(필름 제조중의 얇은 용융 필름에 의해 가해진다)의 관점에서 매우 중요하다.

실시예 5

실시예 1 및 3에서 본 발명에 따라서 제조된 PMMA 필름의 열가소성 적층 기판과의 적층

ABS 용융 필름을 90㎜ Φ 단축 스크류 압출기에 의해 제조하여, 넓은-슬릿 노즐을 통해 글레이징 로울에 공급한다. 노즐-립 갭의 초기 고정값은 1.2㎜이다.

평활 갭에서, 예를 들면 "카본 디자인" 및 ABS에 대한 접착을 부여하는 커버 라커로 프린트된 본 발명의 PMMA 필름을 ABS 용융 필름과 적층시키며, 이의 온도는 240℃이다. 본 발명의 PMMA 필름을 브레이크-조절된 권취(winding) 축에 매단다. 주름 없이 송입시키고 적당히 적층시키기 위해, 본 발명의 플렉시글라스(plexiglass) 필름은 "신장(extender) 로울"로 도입된다.

수득한 필름 적층물의 총 두께는 0.50㎜이고, 이중 125㎛는 PMMA 층에 의해 형성된다. 글레이징 로울로부터의 인출 속도는 5m/분이다. 복합 필름은 "인서트-성형" 방법에 의해 사출 성형품의 표면 장식용으로 사용된다. 수득한 사출 성형품은 사용된 장식 프린트에 의해 바람직한 표면 다자인을 갖는다. 이의 고품질 표면 특성에 의해, PMMA 필름은 고품질 라커 시스템에 대한 이상적인 기판이다.

[표 1]

	특성	탄성률 [MPa]	인장 강도 [MPa]	파단 신도 [%]	연필 경도	60° 에서의 광택도	표면 헤이즈 [%]	200㎠당 겔 바디
실시예 번호	1*	1591	61	8	1H	133	1.1	0
	2	1603	67	7	F	108	2.1	15
	3*	1530	83	7	2H	139	0.7	0 내지 1
	4	본 발명의 청구의 범위에서 청구된 두께는 불가능하다						

* 본 발명에 따름

도면 부호 목록

도 1

(100) 가요성-립 노즐

(110) 고정 로울

(120) 이동성 로울

(130) 토글 레버

(140) 공압 실린더(Pneumatic cylinder)

(150) 필름

도 2

(200) 가요성-립 노즐

(210) 고정 로울

(220) 이동성 로울

(230) 트러스트 로드

(240) 웜 기어

(250) 압력 측정 셀

(260) 필름

도 3

(310) 글레이징 로울들중 하나의 로울

(320) 글레이징 로울들중 하나의 로울

(330) 글레이징 로울들중 하나의 로울

(340) PMMA 필름

(350) 신장 로울

(360) 필름

(57) 청구의 범위

청구항 1.

열가소성 플라스틱을 포함하며 양면이 광택성이고 두께 범위가 80 내지 300㎛인 필름을 평활 로울 공정으로 제조하는 방법으로서,

열가소성 플라스틱을 용융시켜 수득한 용융물을 2개의 글레이징 로울(glazing roll) 사이의 로울 갭에 공급하는 단계를 포함하며, 이때 2개의 글레이징 로울 중의 하나는 글레이징-로울 스탠드에 부동으로 고정시키고 나머지 하나의 이동성 로울은 트러스트 로드(thrust rod)와 연결된 웜 기어(worm gear)를 갖는 두개의 수평 적재된 드라이브에 의해 로울 베어링에 배치함으로써 로울 갭 내에 형체력(locking force)을 생성시킴을 특징으로 하는, 필름의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 로울 갭 내의 형체력이 1500N/m임을 특징으로 하는, 필름의 제조방법.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

열가소성 플라스틱을 포함하며 양면이 광택성이고 두께 범위가 80 내지 300㎛인 필름을 평활 로울 공정으로 제조하는 방법으로서, 열가소성 플라스틱이 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 폴리카보네이트임을 특징으로 하는, 필름의 제조방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 로울(110)이 캠버형임을 특징으로 하는, 필름의 제조방법.

청구항 7.

제1항, 제2항, 제5항 및 제6항 중의 어느 한 항에 따르는 방법에 의해 제조된 필름으로 장식됨을 특징으로 하는 사출 성형품.

청구항 8.

제1항, 제2항, 제5항 및 제6항 중의 어느 한 항에 따르는 방법에 의해 제조된 필름으로 장식됨을 특징으로 하는, 사출 성형된 열가소성 성형 화합물을 포함하는 제품.

청구항 9.

제8항에 있어서, 열가소성 성형 화합물이 투명한 성형 화합물임을 특징으로 하는 제품.

청구항 10.

제7항에 있어서, 필름이 사출 성형품용 장식 필름으로서 사용되기 전에 열가소성 적층 기판과 함께 적층됨을 특징으로 하는 제품.

청구항 11.

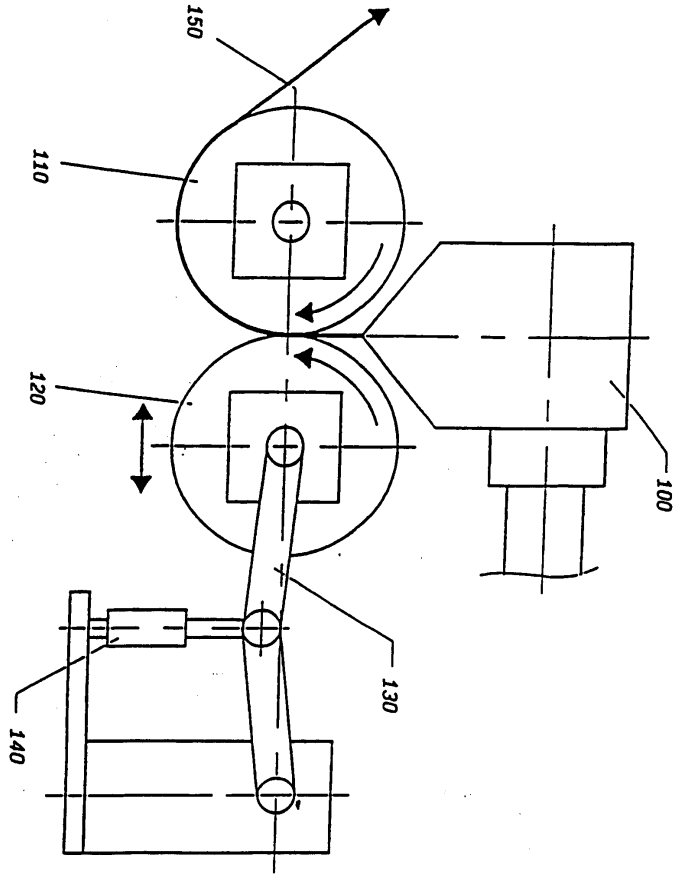
제1항, 제2항, 제5항 및 제6항 중의 어느 한 항에 따르는 방법에 의해 제조된 필름으로 장식됨을 특징으로 하는 압출 성형품.

청구항 12.

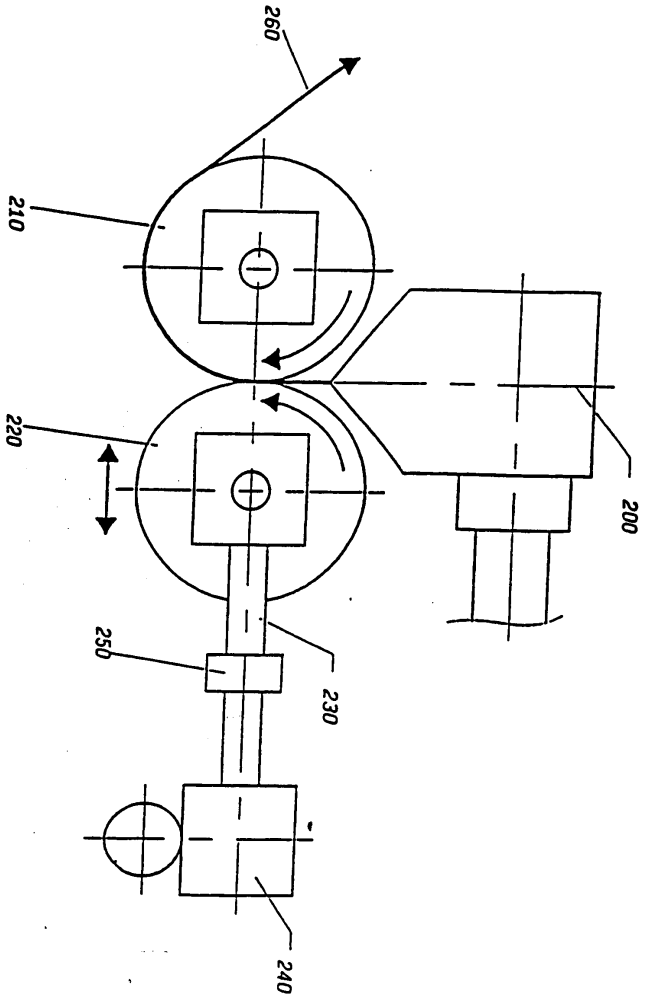
제1항, 제2항, 제5항 및 제6항 중의 어느 한 항에 따르는 방법에 의해 제조된 필름으로 장식됨을 특징으로 하는, 압출되고 기계적으로 성형된 성형품.

도면

도면1



도면2



도면3

