



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0054932
(43) 공개일자 2009년06월01일

(51) Int. Cl.

B29D 7/01 (2006.01) B29C 47/00 (2006.01)
B29C 47/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0118305

(22) 출원일자 2008년11월26일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2007-306214 2007년11월27일 일본(JP)

(71) 출원인

스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 주오구 신가와 2초메 27-1

에스카보 시토 가부시끼가이샤

일본 니이가타켄 미즈케시 고구리야마마치 야마자키 1004방

(72) 발명자

마에카와 도모히로

일본 에히메켄 니이하마시 도쿠즈네쵸 5-1063

오치아이 신스케

일본 에히메켄 니이하마시 고우치쵸 6-21

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 압출 수지판 및 그 제조 방법, 그리고 표면 도공판

(57) 요약

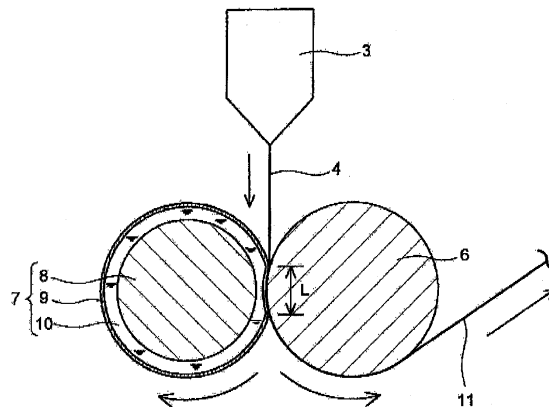
과제

열 수축이 작은 압출 수지판 및 그 제조 방법, 그리고 표면 도공판을 제공하는 것이다.

해결 수단

열 가소성 수지로 이루어지고, 두께가 0.1 ~ 2.0mm 이며, 그 열가소성 수지의 열변형 온도 (Th) + 20℃ 의 열분위기 하에서 0.5 시간 방치했을 때의 압출 방향의 수축률 (S1) (%) 및 폭 방향의 수축률 (S2) (%) 이 모두 0 ~ 5% 인 압출 성형법에 따라 형성된 압출 수지판이다.

대 표 도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

열가소성 수지로 이루어지고,

두께가 0.1 ~ 2.0mm 이며,

그 열가소성 수지의 열변형 온도 (Th) + 20℃ 의 열분위기 하에서 0.5 시간 방치했을 때의 압출 방향의 수축률 (S1) (%) 및 폭 방향의 수축률 (S2) (%) 이 모두 0 ~ 5% 인, 압출 성형법에 따라 형성된 압출 수지판.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 압출 방향의 수축률 (S1) (%) 과 상기 폭 방향의 수축률 (S2) (%) 의 비 (S1/S2) 가 0.5 ~ 3 인 압출 수지판.

청구항 3

열가소성 수지를 가열 용융하여 다이로부터 판상으로 압출하는 공정 ; 및

압출된 용융 열가소성 수지를, 고강성의 금속 롤과, 외주부에 금속제 박막을 구비한 탄성 롤로 협지 (挾持) 하면서 막 제조하는 공정 ;

을 포함하는 압출 수지판의 제조 방법으로서,

그 압출 수지판이 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 압출 수지판인 압출 수지판의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

탄성 롤이 용융 열가소성 수지를 개재하여 금속 롤의 외주면을 따라 오목 형상으로 탄성 변형되고, 이로써 금속 롤 및 탄성 롤은 용융 열가소성 수지에 대하여 면접촉으로 압착되기 때문에, 이들 롤 사이에 협지되는 용융 열가소성 수지는 면상으로 균일 가압되면서 막 제조되는, 압출 수지판의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

금속 롤과 탄성 롤의 접촉 길이가 1 ~ 20mm 인 압출 수지판의 제조 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

금속 롤과 탄성 롤 사이의 누름 선압이 0.1kgf/cm ~ 50kgf/cm 인 압출 수지판의 제조 방법.

청구항 7

제 3 항에 있어서,

상기 탄성 롤은 대략 원기둥상의 축 롤과, 이 축 롤의 외주면을 덮도록 배치된 원통형의 금속제 박막과, 상기 축 롤과 금속제 박막 사이에 봉입된 유체를 구비하고 있는 것인 압출 수지판의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 유체를 온도 제어함으로써 상기 탄성 롤을 온도 제어 가능하게 구성한 압출 수지판의 제조 방법.

청구항 9

제 3 항에 있어서,

상기 금속 롤 및 상기 탄성 롤의 표면 온도 (T_r) 를, 압출 수지판을 구성하는 열가소성 수지의 열변형 온도 (T_h) 에 대하여 $(T_h - 20^{\circ}\text{C}) \leq T_r \leq (T_h + 20^{\circ}\text{C})$ 의 범위 내로 하는 압출 수지판의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 압출 수지판의 표면에 경화막을 피복한 것을 특징으로 하는 표면 도공판.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 경화막이 내찰상성을 갖는 경화 피막인 표면 도공판.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 열가소성 수지로 이루어지는 압출 수지판 및 그 제조 방법, 그리고 표면 도공판에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 열수축이 작은 압출 수지판 및 그 제조 방법, 그리고 표면 도공판에 관한 것이다.

배 경 기 술

- <2> 열가소성 수지로 이루어지는 압출 수지판은 조명이나 간판, 건재나 전기 제품, 휴대 전화나 액정 텔레비전이나 모니터 등의 광학 용도 등, 매우 넓은 범위에서 사용되고 있다. 이들 용도 중에서는, 그 수지판에 광확산 등의 기능이나 내찰상성 기능 등을 갖는 경화막을 피복하여 새로운 기능을 부여한 것이거나, 그 수지판에 인쇄를 실시한 것도 있다. 이 때문에, 건조나 성형 등에 있어서 그 수지판을 구성하는 열가소성 수지의 열변형 온도 이상의 조건이 되는 것이 많아지고 있다.
- <3> 그런데 상기 압출 수지판은 일반적으로 단단한 금속 롤에 의해 눌러 성형되기 때문에, 본래 압출 방향으로 큰 변형이 잔류하고 있고, 상기 열변형 온도 이상의 환경에서는 크게 수축된다. 압출 수지판의 폭 방향에 대해서는 반대로 늘어나는 경향이 있어, 압출 수지판에 경화막을 피복한 후에 그 수지판에 열이 가해지면, 수축과 팽창의 영향에 의해 경화막에 균열이 생기는 문제가 발생하였다. 또, 그 수지판 상에 무늬를 인쇄했을 때에 열이 가해지면 도안이 변형되는 경우도 있었다.
- <4> 한편, 열가소성 수지로 이루어지는 필름이나 시트의 수축률을 제어하고자 하는 시도가 있었다. 예를 들어, 아크릴 수지를 1mm 이하의 슬릿 폭의 T 다이로부터 용융 압출하여, 1 개의 금속 롤에 접촉시켜 저수축의 아크릴 수지 필름을 얻는 기술 (예를 들어 특허 문헌 1 참조), 2 축 연신시킴으로써 원하는 수축률 특성의 아크릴 수지 시트를 얻는 기술 (예를 들어 특허 문헌 2 참조) 등을 들 수 있다.
- <5> 그러나, 특허 문헌 1 에 기재된 필름에서는 상기 열변형 온도 이상에서 폭 방향의 팽창이 확인되어, 경화막이 균열되거나 필름에 인쇄한 도안의 변형이 커지는 경우가 있고, 특허 문헌 2 에 기재된 시트에서는 원하는 시트를 얻기 위해서는 일단 수지 시트를 얻고 나서 2 축 연신을 할 필요가 있어 설비적, 비용적으로 대규모가 된다. 이 때문에, 특허 문헌 1, 2 에 기재되어 있는 기술을 사용하여 수지판을 얻었다고 하여도 상기과 동일한 문제가 있다.
- <6> [특허 문헌 1] 일본 공개특허공보 2002-3620호
- <7> [특허 문헌 2] 일본 공개특허공보 소61-162319호

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <8> 본 발명의 과제는 열 수축이 작은 압출 수지판 및 그 제조 방법, 그리고 표면 도공판을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <9> 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 이하의 구성으로 이루어지는 해결 수단을 알아내어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- <10> (1) 열가소성 수지로 이루어지고, 두께가 0.1 ~ 2.0mm 이며, 그 열가소성 수지의 열변형 온도 (Th) + 20℃ 의 열분위기 하에서 0.5 시간 방치했을 때의 압출 방향의 수축률 (S1) (%) 및 폭 방향의 수축률 (S2) (%) 이 모두 0 ~ 5% 인, 압출 성형법에 따라 형성된 압출 수지판.
- <11> (2) 상기 압출 방향의 수축률 (S1) (%) 과 상기 폭 방향의 수축률 (S2) (%) 의 비 (S1/S2) 가 0.5 ~ 3 인 상기 (1) 에 기재의 압출 수지판.
- <12> (3) 열가소성 수지를 가열 용융하여 다이로부터 판상으로 압출하는 공정 ; 및 압출된 용융 열가소성 수지를, 고강성의 금속 롤과, 외주부에 금속제 박막을 구비한 탄성 롤로 협지 (挾持) 하면서 막 제조하는 공정 ; 을 포함하는 압출 수지판의 제조 방법으로서, 상기 압출 수지판이 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 압출 수지판인 압출 수지판의 제조 방법.
- <13> (4) 탄성 롤이 용융 열가소성 수지를 개재하여 금속 롤의 외주면을 따라 오목 형상으로 탄성 변형되고, 이로써 금속 롤 및 탄성 롤은 용융 열가소성 수지에 대하여 면접촉으로 압착되기 때문에, 이들 롤 사이에 협지되는 용융 열가소성 수지는 면상으로 균일 가압되면서 막 제조되는, 상기 (3) 에 기재된 압출 수지판의 제조 방법.
- <14> (5) 금속 롤과 탄성 롤의 접촉 길이가 1 ~ 20mm 인 상기 (3) 에 기재된 압출 수지판의 제조 방법.
- <15> (6) 금속 롤과 탄성 롤간의 누름 선압이 0.1kgf/cm ~ 50kgf/cm 인 상기 (3) 에 기재된 압출 수지판의 제조 방법.
- <16> (7) 상기 탄성 롤은 대략 원기둥상의 축 롤과, 이 축 롤의 외주면을 덮도록 배치된 원통형의 금속제 박막과, 상기 축 롤과 금속제 박막 사이에 봉입된 유체를 구비하고 있는 것인 상기 (3) 에 기재된 압출 수지판의 제조 방법.
- <17> (8) 상기 유체를 온도 제어함으로써 상기 탄성 롤을 온도 제어 가능하게 구성한 상기 (7) 에 기재된 압출 수지판의 제조 방법.
- <18> (9) 상기 금속 롤 및 상기 탄성 롤의 표면 온도 (Tr) 를, 압출 수지판을 구성하는 열가소성 수지의 열변형 온도 (Th) 에 대하여 $(Th - 20^{\circ}C) \leq Tr \leq (Th + 20^{\circ}C)$ 의 범위 내로 하는 상기 (3) 에 기재된 압출 수지판의 제조 방법.
- <19> (10) 상기 (1) 또는 (2) 에 기재된 압출 수지판의 표면에 경화막을 피복한 것을 특징으로 하는 표면 도공판.
- <20> (11) 상기 경화막이 내찰상성을 갖는 경화 피막인 상기 (10) 에 기재된 표면 도공판.

효 과

- <21> 본 발명에 의하면, 압출 성형에 의해 직접적으로 얻어진 열가소성 수지로 이루어지는 압출 수지판에서도, 그 수지판을 구성하는 열가소성 수지의 열변형 온도 이상의 가열 환경 하에 있어서 수축률이 작다는 효과가 얻어진다. 따라서, 그 수지판의 표면에 경화막을 피복하는 경우에는, 그 경화막에 균열이 생기는 것을 억제할 수 있다.
- <22> 이와 같은 압출 수지판은 다이로부터 압출되는 용융 상태의 열가소성 수지를, 고강성의 금속 롤과, 외주부에 금속제 박막을 구비한 탄성 롤로 협지하면서 제조하는 간편한 방법에 따라 얻어진다. 즉, 상기 금속 롤 및 탄성 롤 사이에 용융 열가소성 수지를 협지하면, 탄성 롤이 용융 열가소성 수지를 개재하여 금속 롤의 외주면을 따라 오목 형상으로 탄성 변형된다. 이로써, 금속 롤 및 탄성 롤은 용융 열가소성 수지에 대하여 면접촉으로 압착되기 때문에, 이들 롤 사이에 협지되는 용융 열가소성 수지는 면상으로 균일 가압되면서 막 제조된다. 이와 같이 하여 막 제조하면, 수지판 내에 변형이 잔류하는 것을 억제할 수 있고, 그 결과, 얻어지는 수지판은 상기 열변형 온도 이상의 가열 환경 하에서 수축률이 작은 것이 된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <23> 본 발명의 압출 수지판은 열가소성 수지로 이루어진다. 그 열가소성 수지로는 용융 가공 가능한 수지라면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 폴리염화비닐수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지, 저밀도 폴리에틸렌 수지, 고밀도 폴리에틸렌 수지, 직사슬 저밀도 폴리에틸렌 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 아크릴로니트릴-스티렌 수지, 셀룰로오스아세테이트 수지, 에틸렌-비닐아세테이트 수지, 아크릴-아크릴로니트릴-스티렌 수지, 아크릴-염소화폴리에틸렌 수지, 에틸렌비닐알코올 수지, 불소 수지, 메타크릴산메틸 수지, 메타크릴산메틸-스티렌 수지, 폴리아세탈 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 방향족 폴리카보네이트 수지, 폴리술폰 수지, 폴리에테르술폰 수지, 메틸펜텐 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 지환 구조 함유 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 함유하는 수지, 폴리페닐렌술폰 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지 등의 범용 또는 엔지니어링 플라스틱 이외에, 폴리염화비닐계 엘라스토머, 염소화폴리에틸렌, 에틸렌-아크릴산에틸 수지, 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머, 열가소성 폴리에스테르 엘라스토머, 이오노머 수지, 스티렌·부타디엔 블록 폴리머, 에틸렌-프로필렌 고무, 폴리부타디엔 수지, 아크릴계 고무 등의 고무상 중합체를 들 수 있고, 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 블렌드하여 사용하여도 된다.
- <24> 이들 수지 중에서 광학 특성이 양호한 메타크릴산메틸 단위를 50 질량% 이상 함유하는 메타크릴산메틸계 수지, 상기 서술한 메타크릴산메틸계 수지 100 중량부에 고무상 중합체를 100 중량부 이하 첨가한 수지 조성물, 스티렌 단위를 50 질량% 이상 함유하는 스티렌계 수지, 상기 서술한 스티렌계 수지 100 중량부에 고무상 중합체를 100 중량부 이하 첨가한 수지 조성물, 방향족 폴리카보네이트 수지, 지환 구조 함유 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 함유하는 수지에서 선택된 것이 바람직하다.
- <25> 메타크릴산메틸 단위를 50 질량% 이상 함유하는 메타크릴산메틸계 수지는, 단량체 단위로서 메타크릴산메틸 단위를 함유하는 중합체로서, 메타크릴산메틸 단위의 함유량은 50 질량% 이상, 바람직하게는 70 질량% 이상이며, 100 질량% 이어도 된다. 메타크릴산메틸 단위가 100 질량% 인 중합체는 메타크릴산메틸을 단독으로 중합시켜 얻어지는 메타크릴산메틸 단독 중합체이다.
- <26> 또, 이러한 메타크릴산메틸 중합체는 메타크릴산메틸과 공중합할 수 있는 단량체와의 공중합체이어도 된다. 메타크릴산메틸과 공중합할 수 있는 단량체로는 메타크릴산메틸 이외의 메타크릴산에스테르류도 들 수 있다. 이러한 메타크릴산에스테르류로는, 예를 들어 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산페닐, 메타크릴산벤질, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산2-히드록시에틸 등을 들 수 있다. 또, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산페닐, 아크릴산벤질, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산2-히드록시에틸 등의 아크릴산에스테르류, 메타크릴산, 아크릴산 등의 불포화산류, 클로로스티렌, 브로모스티렌 등의 할로젠화스티렌류, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌 등의 알킬스티렌류 등의 치환 스티렌류, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 무수 말레산, 페닐말레이미드, 시클로헥실말레이미드 등도 들 수 있다. 이러한 단량체는 각각 단독으로 사용하여도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용하여도 된다.
- <27> 본 발명에 있어서의 고무상 중합체로는, 아크릴계 다층 구조 중합체 또는 5 ~ 80 중량부의 고무상 중합체에 에틸렌성 불포화 단량체, 그 중에서도 아크릴계 불포화 단량체 95 ~ 20 중량부를 그래프트 중합한 그래프트 공중합체 등이 있다.
- <28> 아크릴계 다층 구조 중합체는 고무 탄성의 층 또는 엘라스토머의 층을 20 ~ 60 중량부를 내재시키는 것으로서, 가장 바깥에는 경질층을 갖는 것이고, 최내층으로서 경질층을 추가로 포함하는 구조의 것이어도 된다.
- <29> 고무 탄성의 층 또는 엘라스토머의 층, 유리 전이점 (T_g) 이 25℃ 미만인 아크릴계 중합체의 층으로서, 저급 알킬아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 저급 알콕시아크릴레이트, 시아노에틸아크릴레이트, 아크릴아미드, 히드록시 저급 알킬아크릴레이트, 히드록시 저급 메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산 등의 모노에틸렌성 불포화 단량체의 1 종 이상을 알릴메타크릴레이트나 전술한 다관능 단량체로 가교시킨 중합체로 이루어진다.
- <30> 경질층이란, T_g 가 25℃ 이상인 아크릴계 중합체의 층으로서, 탄소수 1 ~ 4 개의 알킬기를 갖는 알킬메타크릴레이트를 단독 또는 주성분으로 하고, 다른 알킬메타크릴레이트나 알킬아크릴레이트, 스티렌, 치환 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 공중합 가능한 단관능 단량체의 중합체로 이루어지고, 추가로 다관능 단량체를 첨가하여 중합시킨 가교 중합체이어도 상관 없다.
- <31> 이와 같은 고무상 중합체로는, 예를 들어 일본 특허공보 소55-27576호 또는 일본 공개특허공보 평6-80739호나 일본 공개특허공보 소49-23292호 등에 기재된 것이 해당된다.
- <32> 5 ~ 80 중량부의 고무상 중합체에 에틸렌성 불포화 단량체를 95 ~ 20 중량부 그래프트 중합한 그래프트 공중

합체는, 고무상 중합체로서 예를 들어 폴리부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체 고무, 스티렌/부타디엔 공중합체 고무 등의 디엔계 고무, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리프로필아크릴레이트, 폴리-2-에틸헥실아크릴레이트 등의 아크릴계 고무, 및 에틸렌/프로필렌/비공액 디엔계 고무 등을 사용할 수 있다. 이 고무상 중합체에 그래프트 공중합하는 데 사용되는 에틸렌성 단량체 및 그들의 혼합물로는, 예를 들어 스티렌, 아크릴로니트릴, 알킬(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 그래프트 공중합체로는, 예를 들어 일본 공개특허 공보 소55-147514호나 일본 특허공보 소47-9740호 등에 기재된 것을 사용할 수 있다.

- <33> 고무상 중합체의 분산 비율은 메타크릴산메틸계 또는 스티렌계 수지 100 중량부에 대하여 0 ~ 100 중량부, 바람직하게는 3 ~ 50 중량부이다. 100 중량부를 초과하면 압출 수지관의 강성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.
- <34> 스티렌 단위를 50 질량% 이상 함유하는 스티렌계 수지는, 스티렌계 단관능단량체 단위를 주성분으로 하는 중합체, 예를 들어 50 질량% 이상 함유하는 중합체로서, 스티렌계 단관능 단량체의 단독 중합체이어도 되고, 스티렌계 단관능 단량체 및 이것과 공중합 가능한 단관능 단량체의 공중합체이어도 된다.
- <35> 스티렌계 단관능 단량체란, 예를 들어 스티렌 이외에 클로로스티렌, 브로모스티렌 등의 할로겐화스티렌류, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌 등 알킬스티렌류 등의 치환 스티렌 등과 같은, 스티렌 골격을 갖고, 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 분자내에 1 개 갖는 화합물이다.
- <36> 이러한 스티렌계 단관능 단량체와 공중합 가능한 단관능 단량체란, 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 분자 내에 1 개 갖고, 이 이중 결합에 의해 스티렌계 단관능 단량체와 공중합 가능한 화합물로서, 예를 들어 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산부틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산페닐, 메타크릴산벤질, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산2-히드록시에틸 등의 메타크릴산에스테르류, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산부틸, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산페닐, 아크릴산벤질, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산2-히드록시에틸 등의 아크릴산에스테르류, 아크릴로니트릴 등을 들 수 있고, 메타크릴산메틸 등의 메타크릴산에스테르류가 바람직하게 사용되며, 각각 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.
- <37> 방향족 폴리카보네이트 수지는, 통상적으로 2 가 페놀과 카보네이트 전구체를 계면 중축합법, 용융 에스테르 교환법에 따라 반응시켜 얻어진 것 이외에, 카보네이트 프레폴리머를 고상 에스테르 교환법에 따라 중합시킨 것, 고리형 카보네이트화합물의 개환 중합법에 따라 중합시켜 얻어지는 것이다.
- <38> 여기에서 사용되는 2 가 페놀의 대표적인 예로는 하이드로퀴논, 레조르시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스{(4-히드록시-3,5-디메틸)페닐}메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (통칭 비스페놀 A), 2,2-비스{(4-히드록시-3-메틸)페닐}프로판, 2,2-비스{(4-히드록시-3,5-디메틸)페닐}프로판, 2,2-비스{(4-히드록시-3,5-디브로모)페닐}프로판, 2,2-비스{(3-이소프로필-4-히드록시)페닐}프로판, 2,2-비스{(4-히드록시-3-페닐)페닐}프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-3-메틸부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸부탄, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)펜탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸펜탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-4-이소프로필시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스{(4-히드록시-3-메틸)페닐}플루오렌, α , α' -비스(4-히드록시페닐)-o-디이소프로필벤젠, α , α' -비스(4-히드록시페닐)-m-디이소프로필벤젠, α , α' -비스(4-히드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠, 1,3-비스(4-히드록시페닐)-5,7-디메틸아다만탄, 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 4,4'-디히드록시디페닐술폰사이드, 4,4'-디히드록시디페닐술폰아이드, 4,4'-디히드록시디페닐케톤, 4,4'-디히드록시디페닐에테르 및 4,4'-디히드록시디페닐에스테르 등을 들 수 있고, 이들은 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- <39> 그 중에서도 비스페놀 A, 2,2-비스{(4-히드록시-3-메틸)페닐}프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-3-메틸부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-3,3-디메틸부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-4-메틸펜탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 및 α , α' -비스(4-히드록시페닐)-m-디이소프로필벤젠으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 비스페놀로부터 얻어지는 단독 중합체 또는 공중합체가 바람직하고, 특히 비스페놀 A의 단독 중합체 및 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산과 비스페놀 A, 2,2-비스{(4-히드록시-3-메틸)페닐}프로판 및 α , α' -비스(4-히드록시페닐)-m-디이소프로필벤젠에서 선택되는 적어도 1 종의 2 가 페놀의 공중합체가 바람직하게 사용된다.
- <40> 카보네이트 전구체로는, 예를 들어 카르보닐할라이드, 카보네이트에스테르 또는 할로포르메이트 등이 사용되고,

구체적으로는 포스젠, 디페닐카보네이트 또는 2 가 페놀의 디할로포르메이트 등을 들 수 있다.

<41> 지환 구조 함유 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 함유하는 수지판, 예를 들어 노르보르넨계 중합체나 비닐 지환식 탄화 수소계 중합체 등을 들 수 있다. 중합체의 반복 단위 중에 지환식 구조를 함유하는 것이 특징이며, 지환식 구조는 주사슬 및/또는 측사슬 중 어느 하나에 갖고 있어도 된다. 광투과성의 관점에서, 주사슬에 지환식 구조를 함유하는 것이 바람직하다.

<42> 이러한 지환식 구조를 함유하는 중합체 수지의 구체예로는 노르보르넨계 중합체, 단고리의 고리형 올레핀계 중합체, 고리형 공액 디엔계 중합체, 비닐 지환식 탄화수소계 중합체, 및 이들의 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 광투과성의 관점에서, 노르보르넨계 중합체 수소 첨가물, 비닐 지환식 탄화수소계 중합체 또는 그 수소화물 등이 바람직하고, 노르보르넨계 중합체 수소 첨가물이 보다 바람직하다.

<43> 또한, 본 발명에 사용되는 열가소성 수지, 목적에 따라 예를 들어 광확산제나 광택 제거제, 자외선 흡수제, 계면 활성제, 내충격제, 고분자형 대전 방지제, 산화 방지제, 난연제, 활제, 염료, 안료 등을 첨가하여도 전혀 문제 없다.

<44> 본 발명에 있어서의 압출 수지판은, 두께가 0.1 ~ 2.0mm, 바람직하게는 0.4 ~ 2.0mm, 보다 바람직하게는 0.6 ~ 1.3mm 이다. 두께가 0.1mm 미만이면, 강성이 부족하여 표면에 경화막을 피복한 경우에 그 경화막이 균열되기 쉽고, 2.0mm 를 초과하면 수지판으로서 취급하는 것이 곤란해진다. 압출 수지판의 두께는 후술하는 다 이 (3) 로부터 압출되는 용융 열가소성 수지 (4) 의 두께, 2 개의 냉각 롤 (5) 의 간격 등에 따라 조정할 수 있다.

<45> 여기에서, 본 발명에서는 압출 수지판을 상기 열가소성 수지의 열변형 온도 (Th) + 20℃ 의 열분위기 하에서 0.5 시간 방치했을 때의 상기 수지판의 압출 방향의 수축률 (S1) (%) 및 폭 방향의 수축률 (S2) (%) 이 모두 0 ~ 5%, 바람직하게는 1 ~ 4%, 보다 바람직하게는 1 ~ 3% 일 필요가 있다. 수축률 (S1), (S2) 이 마이너스 즉 0% 미만이면, 압출 수지판을 열변형 온도 (Th) 이상으로 가열했을 때 팽창하게 되어, 인쇄나 경화막에 균열이 생겨 깨짐이 발생한다. 또, 수축률 (S1), (S2) 이 5% 를 초과하면, 열변형 온도 (Th) 이상으로 가열했을 때에 수축이 커져 얻어지는 제품의 수율이 저하된다. 또한, 상기 열가소성 수지의 열변형 온도 (Th) 로는 특별히 한정되지 않지만 통상적으로 60 ~ 200℃ 정도이다. 열가소성 수지의 열변형 온도 (Th) 는 ASTM D-648에 준거하여 측정되는 온도이다.

<46> 상기 수축률 (S1), (S2) 의 비 (S1/S2) 는 0.5 ~ 3 인 것이 바람직하다. 이로써, 수축의 방향성이 작아져 가열시에 인쇄 등의 무늬의 변형이나 경화 피막의 깨짐을 줄일 수 있다. 이에 반해, 상기 비 (S1/S2) 가 0.5 미만이면, 가열시의 폭 방향의 수축이 커지기 때문에 경화 피막이 압출 방향으로 깨지기 쉬워진다. 또, 상기 비 (S1/S2) 가 3 을 초과하면, 가열시의 압출 방향의 수축이 커지기 때문에 경화 피막이 폭 방향으로 깨지기 쉬워진다.

<47> 상기 수축률 (S1), (S2) 은 이하와 같이 하여 산출되는 값이다. 즉, JIS-K7133 에 준거하여, 압출 수지판으로부터 120mm 사각 사이즈로 잘라낸 시험편에 한 변이 100mm 인 정사각형을 커터 칼로 선을 긋는다. 다음으로, 열변형 온도 (Th) + 20℃ 의 조 내 온도로 설정된 열풍 순환 오븐에 이 시험편을 0.5 시간 방치하여 가열하고, 상기 오븐으로부터 꺼내어 충분히 공랭한 후, 상기 정사각형의 변의 길이를 측정한다. 이 때, 압출 수지판의 압출 방향의 길이는 두 변의 길이의 평균값으로 하고, 그것과 직교하는 방향 (폭 방향) 의 길이도 두 변의 길이의 평균값으로 한다. 그리고, 각 길이의 평균값을 하기 식 (1) 에 적용시켜, 압출 방향의 수축률 (S1) 및 폭 방향의 수축률 (S2) 을 각각 산출한다.

수학식 1

<48> 수축률 (%) = {(A - B) / A} × 100 ... (1)

<49> A : 가열 전의 압출 방향 또는 폭 방향의 길이의 평균값

<50> B : 가열 후의 압출 방향 또는 폭 방향의 길이의 평균값

<51> 본 발명에 있어서 압출 방향 및 폭 방향의 수축률 (S1), (S2) 을 상기 서술한 범위 내로 하기 위해서는, 다이로부터 압출되는 용융 열가소성 수지를, 고강성의 금속 롤과, 외주부에 금속제 박막을 구비한 탄성 롤로 협지하면서 막 제조해야 한다. 이하, 본 발명에 관련된 압출 수지판의 제조 방법의 하나의 실시형태에 대하여 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 도 1 은 본 실시형태에 관련된 압출 수지판의 제조 방법을 나타내는 개략 설

명도이다. 도 2 는 본 실시형태에 관련된 금속 롤 및 탄성 롤을 나타내는 개략 단면 설명도이다.

- <52> 본 실시형태의 압출 수지판은 통상적인 압출 성형법에 따라 제조할 수 있다. 즉, 도 1 에 나타내는 바와 같이 기제가 되는 열가소성 수지를 압출기 (1) 및/또는 압출기 (2) 로 가열하여 용융 혼련하면서 다이 (3) 로부터 판상으로 압출을 실시한다.
- <53> 압출 수지판을 복층 구조로 하는 경우에는, 공압출 성형법에 따라 제조할 수 있다. 즉, 예를 들어 압출기 (1) 로부터 기제가 되는 열가소성 수지를, 압출기 (2) 로부터 적층시키고자 하는 다른 열가소성 수지를 각각 공압출하면 된다. 공압출하기 위해서는 각 열가소성 수지를 각각 별개의 압출기 (1), (2) 로 가열하여 용융 혼련하면서, 공압출 성형용 다이 (3) 로부터 압출하여 적층 일체화시키면 된다.
- <54> 압출기 (1), (2) 로는 예를 들어 1 축 압출기, 2 축 압출기 등을 들 수 있다. 또한, 압출기의 수는 2 대로 한정되는 것이 아니라, 3 대 이상의 복수 대로 하여도 된다. 다이 (3) 로는 통상적으로 T 다이가 사용되고, 열가소성 수지를 단층으로 압출하는 단층 다이 이외에, 피드 블록 다이, 멀티 매니폴드 다이 등과 같이, 각각 독립적으로 압출기 (1), (2) 로부터 압송된 2 종 이상의 열가소성 수지를 적층시켜 공압출하는 다층 다이 등을 채용할 수 있다.
- <55> 상기와 같이 하여 다이 (3) 로부터 압출되는 용융 열가소성 수지 (4) 를, 대략 수평 방향으로 대향 배치된 2 개의 냉각 롤 (5) 에 협지하여 냉각시킴으로써 압출 수지판 (11) 을 얻는다. 냉각 롤 (5) 은 도 2 에 나타내는 바와 같이 고강성의 금속 롤 (6) 과, 외주부에 금속제 박막 (9) 을 구비한 탄성 롤, 즉 금속 탄성 롤 (7) 로 구성되어 있다. 금속 롤 (6) 및 금속 탄성 롤 (7) 은 적어도 일방이 모터 등의 회전 구동 수단에 접속되어 있고, 양 롤이 소정의 주속도로 회전하도록 구성되어 있다.
- <56> 고강성의 금속 롤 (6) 은 금속 롤 (6) 및 금속 탄성 롤 (7) 사이에서 협지된 후의 판상의 열가소성 수지가 감겨지는 감김 롤이다. 이와 같은 금속 롤 (6) 은 특별히 한정되지 않고, 종래부터 압출 성형에서 사용되고 있는 통상적인 금속 롤을 채용할 수 있다. 구체예로는 드릴 롤이나 스파이럴 롤 등을 들 수 있다. 금속 롤 (6) 의 표면 상태는, 예를 들어 경면이어도 되고, 모양이나 요철 등이 있어도 된다.
- <57> 금속 탄성 롤 (7) 은 대략 원기둥상의 자유롭게 회전할 수 있도록 형성된 축 롤 (8) 과, 이 축 롤 (8) 의 외주면을 덮도록 배치되고, 용융 열가소성 수지 (4) 에 접촉되는 원통형의 금속제 박막 (9) 을 구비하고 있으며, 이들 축 롤 (8) 과 금속제 박막 (9) 사이에는 유체 (10) 가 봉입되어 있어, 이로써 금속 탄성 롤 (7) 은 탄성을 나타낼 수 있다. 상기 축 롤 (8) 은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 스테인리스강 등으로 이루어진다.
- <58> 금속제 박막 (9) 은 예를 들어 스테인리스강 등으로 이루어지고, 그 두께로는 2 ~ 5mm 정도가 바람직하다. 이 금속제 박막 (9) 은 휨성이나 가요성 등을 갖고 있는 것이 바람직하고, 용접 이음부가 없는 심리스 구조가 바람직하다. 이와 같은 금속제 박막 (9) 을 구비한 금속 탄성 롤 (7) 은 내구성이 우수함과 함께, 금속제 박막 (9) 을 경면화하면 통상적인 경면 롤과 동일한 취급을 할 수 있어, 금속제 박막 (9) 에 모양이나 요철을 부여하면 그 형상을 전사할 수 있는 롤이 되기 때문에 사용하기 편리하다.
- <59> 이 금속제 박막 (9) 이 축 롤 (8) 의 양단부에서 고정되고, 축 롤 (8) 과 금속제 박막 (9) 사이에 유체 (10) 가 봉입된다. 유체 (10) 로는 예를 들어 물, 기름 등을 들 수 있다. 이 유체 (10) 를 온도 제어함으로써 금속 탄성 롤 (7) 을 온도 제어 가능하게 할 수 있고, 이로써 얻어지는 압출 수지판을 원하는 수축률로 제어하기 쉽고, 또 생산 능력을 향상시킬 수 있다. 상기 온도 제어에는, 예를 들어 PID 제어나 ON-OFF 제어 등의 공지된 제어 방법을 채용할 수 있다. 또한, 유체 (10) 대신에 공기 등의 기체를 사용할 수도 있다.
- <60> 이와 같은 금속 롤 (6) 및 금속 탄성 롤 (7) 사이에 용융 열가소성 수지 (4) 를 협지하면, 금속 탄성 롤 (7) 이 용융 열가소성 수지 (4) 를 개재하여 금속 롤 (6) 의 외주면을 따라 오목 형상으로 탄성 변형하고, 금속 탄성 롤 (7) 과 금속 롤 (6) 이 용융 열가소성 수지 (4) 를 개재하여 소정의 접촉 길이 (L) 로 접촉한다. 이로써, 금속 롤 (6) 및 금속 탄성 롤 (7) 은 용융 열가소성 수지 (4) 에 대하여 면접촉으로 압착되게 되어, 이들 롤 사이에 협지되는 용융 열가소성 수지 (4) 는 면상으로 균일 가압되면서 막 제조된다. 이와 같이 하여 막 제조하면, 수지판 내에 변형이 잔류하는 것을 억제할 수 있고, 그 결과, 얻어지는 압출 수지판 (11) 의 압출 방향 및 폭 방향의 수축률 (S1), (S2) 이 상기 서술한 범위 내가 된다. 또한, 여기에서 말하는 접촉 길이 (L) 란, 금속 롤 (6) 과 금속 탄성 롤 (7) 이 용융 열가소성 수지를 개재하여 접촉하고 있는 면의 압출 방향의 길이이다.
- <61> 상기 접촉 길이 (L) 로는 얻어지는 압출 수지판 (11) 의 압출 방향 및 이것에 직교하는 폭 방향의 수축률 (S1),

(S2) 이 상기 서술한 범위 내가 되는 길이이면 된다. 따라서, 금속 탄성 롤 (7) 은 그 금속 탄성 롤 (7) 이 탄성 변형했을 때에 이와 같은 접촉 길이 (L) 를 형성할 수 있을 정도의 탄성을 구비하면 된다. 상기 접촉 길이 (L) 로는 1 ~ 20mm, 바람직하게는 2 ~ 10mm, 보다 바람직하게는 3 ~ 7mm 인 것이 좋다. 상기 접촉 길이 (L) 를 소정의 값으로 하기 위해서는, 예를 들어 금속제 박막 (9) 의 두께, 유체 (10) 의 봉입량 등을 조정함으로써 임의로 실시할 수 있다.

<62> 서로 접촉하고 있는 금속 탄성 롤 (7) 과 금속 롤 (6) 사이의 압력인 누름 선압은, 적당한 접촉 길이 (L) 를 제공하는 범위 내에서 적절히 조정된다. 일반적으로, 누름 선압은 0.1kgf/cm ~ 50kgf/cm 이고, 바람직하게는 0.5kgf/cm ~ 30kgf/cm 이며, 보다 바람직하게는 1kgf/cm ~ 25kgf/cm 이다. 누름 선압이 지나치게 낮으면, 면상으로 균일하게 가압하기 어려워져 불균일이 발생하기 쉽고, 누름 선압이 지나치게 높으면, 얻어진 롤이 깨지기 쉬워지거나, 탄성 롤의 수명을 줄이거나 하는 경우가 있다. 여기에서 말하는 누름 선압이란, 롤에 가해지는 압력을 롤 폭 1cm 당의 압력으로 나타낸 것이다. 100cm 폭의 롤을 300kgf 로 가압한 경우, 누름 선압은 3kgf/cm 이다.

<63> 여기에서, 용융 열가소성 수지 (4) 를 금속 롤 (6) 및 금속 탄성 롤 (7) 로 협지하여 성형하기 위해서는, 용융 열가소성 수지 (4) 를 냉각 고화 전 내지 냉각 고화시키는 과정에서 양 롤에 협지시킬 필요가 있다. 구체적으로는, 금속 롤 (6) 및 금속 탄성 롤 (7) 의 표면 온도 (Tr) 를, 열가소성 수지의 열변형 온도 (Th) 에 대하여, $(Th - 20^{\circ}C) \leq Tr \leq (Th + 20^{\circ}C)$, 바람직하게는 $(Th - 15^{\circ}C) \leq Tr \leq (Th + 10^{\circ}C)$, 보다 바람직하게는 $(Th - 10^{\circ}C) \leq Tr \leq (Th + 5^{\circ}C)$ 의 범위로 하는 것이 바람직하다.

<64> 한편, 표면 온도 (Tr) 가 $(Th - 20^{\circ}C)$ 보다 낮은 온도가 되면, 수축률 (S2) 이 작아지거나, 필름에 휨이 발생하는 경향이 있다. 또, 표면 온도 (Tr) 가 $(Th + 20^{\circ}C)$ 보다 높은 온도가 되면, 수축률 (S1) 이 커지고, 또 수지판에 롤로부터의 박리 흔적이 남아 외관을 저해하는 경향이 있다.

<65> 또한, 본 발명에서는 이종(異種) 재료를 적층시킨 복층 수지판도 대상으로 하고 있고, 이 경우의 열변형 온도 (Th) 는 수축률 (S1), (S2) 에서는 열변형 온도 (Th) 가 가장 높은 수지를 기준으로 하고, 표면 온도 (Tr) 에 대해서도 열변형 온도 (Th) 가 가장 높은 수지를 기준으로 한다.

<66> 금속 롤 (6) 및 금속 탄성 롤 (7) 사이에 협지된 후의 판상의 열가소성 수지는, 금속 롤 (6) 에 감긴 후, 도시하지 않은 인취 롤에 의해 반송 롤 상에서 냉각되면서 거두어 들어지고, 이로써 압출 수지판 (11) 을 얻는다.

<67> 다음으로, 본 발명에 관련된 압출 수지판의 제조 방법의 다른 실시형태에 대하여 설명한다. 도 3 은 본 실시형태에 관련된 탄성 롤을 나타내는 개략 단면 설명도이다. 또한, 도 3 에 있어서는 전술한 도 1, 도 2 와 동일한 구성 부분에는 동일한 부호를 부여하여 설명은 생략한다.

<68> 도 3 에 나타내는 바와 같이, 본 실시형태에 관련된 금속 탄성 롤 (15) 은 대략 원기둥상의 자유롭게 회전할 수 있도록 형성된 축 롤 (16) 의 외주면을 원통형의 금속제 박막 (17) 으로 피복한 것이다.

<69> 축 롤 (16) 은 탄성체로 이루어진다. 축 롤을 구성하는 재료는 종래부터 필름 성형용 롤로서 사용되고 있는 탄성체이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 실리콘 고무 등의 고무로 이루어지는 고무 롤이다. 이로써 금속 탄성 롤 (15) 은 탄성을 나타낼 수 있다. 상기 고무의 경도를 조정함으로써도 상기 접촉 길이 (L) 및 누름 선압을 적절한 값으로 조절할 수 있다.

<70> 금속제 박막 (17) 은 예를 들어 스테인리스강 등으로 이루어지고, 그 두께로는 0.2 ~ 1mm 정도가 바람직하다.

<71> 금속 탄성 롤 (15) 을 온도 제어 가능하게 구성하기 위해서는, 예를 들어 백업 냉각 롤을 금속 탄성 롤 (15) 에 장착하면 된다. 그 밖의 구성은 상기한 하나의 실시형태와 동일한 것이므로 설명을 생략한다.

<72> 다음으로 본 발명에 관련된 표면 도공판에 대하여 설명한다. 그 표면 도공판은 상기한 본 발명의 압출 수지판의 표면에 경화막을 피복한 것이다. 상기 경화막으로는 예를 들어 열경화성 수지, 전리 방사선 경화 수지 등을 들 수 있다.

<73> 상기 열경화성 수지, 예를 들어 페놀 수지, 우레아 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 멜라민 수지, 구아나민 수지, 불포화 폴리에스테르계 수지, 폴리우레탄계 수지, 에폭시 수지, 아미노알키드 수지, 멜라민-우레아 공축합 수지, 규소 수지, 폴리실록산 수지 등을 들 수 있고, 필요에 따라, 예를 들어 가교제, 중합 개시제 등의 경화제, 중합 촉진제, 용제, 점도 조절제, 체질 안료 등을 첨가하여도 된다. 경화제로는, 통상적으로 이소시

아네이트, 유기 술폰산 등이 폴리에스테르계 수지, 폴리우레탄계 수지에 사용되고, 아민이 에폭시 수지에, 메틸 에틸케톤과옥사이드 등의 과산화물, 아조비스이소부틸에스테르 등의 라디칼 개시제가 불포화 폴리에스테르계 수지에 많이 사용된다.

<74> 상기 전리 방사선 경화 수지로는, 예를 들어 분자 중에 아크릴로일기, 메타아크릴로일기 등의 중합성 불포화 결합, 티올기, 또는 에폭시기를 갖는 프레폴리머, 올리고머, 및/또는 단량체를 적절히 혼합한 수지 조성물 등을 들 수 있다. 이들 수지계로는, 예를 들어 (메트)아크릴레이트 화합물, 규소계 화합물, 불포화 폴리에스테르 화합물, 에폭시 화합물 등을 들 수 있다.

<75> 이들 중에서도, 규소계 화합물 또는 (메트)아크릴레이트계 화합물로부터 얻어지는 경화막이 바람직하게 사용된다. 규소계 화합물의 구체예로는, 예를 들어 2 관능 규소계 화합물, 3 관능 규소계 화합물, 4 관능 규소계 화합물 등을 들 수 있다. 2 관능 규소계 화합물로는, 예를 들어 γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 메타크릴로일옥시에틸메틸디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다. 3 관능 규소계 화합물로는, 예를 들어 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메타크릴로일옥시에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 4 관능 규소계 화합물로는, 예를 들어 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란 등을 들 수 있다.

<76> 아크릴레이트계 화합물의 구체예로는, 예를 들어 단관능 (메트)아크릴레이트, 2 관능 (메트)아크릴레이트, 3 관능 (메트)아크릴레이트, 4 관능 (메트)아크릴레이트, 5 관능 이상의 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 단관능 (메트)아크릴레이트로는, 예를 들어 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실말레이미드부톡시에틸아크릴레이트, 메톡시에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 아크릴산아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 2 관능 (메트)아크릴레이트로는, 예를 들어 폴리 또는 모노에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 3 관능 (메트)아크릴레이트로는, 예를 들어 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 펜타글리세올트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리스 [(메트)아크릴로일옥시에틸] 이소시아놀레이트 등을 들 수 있다. 4 관능 (메트)아크릴레이트로는 예를 들어 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 5 관능 이상의 (메트)아크릴레이트로는, 예를 들어 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨옥타(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

<77> 또, 포스파젠 화합물의 포스파젠 고리에 (메트)아크릴로일옥시기가 도입된 포스파젠계 (메트)아크릴레이트 화합물 ; 분자 중에 적어도 2 개의 이소시아나토 기를 갖는 화합물과, 분자 중에 (메트)아크릴로일옥시기 및 수산기를 갖는 화합물의 반응에 의해 얻어지는 우레탄(메트)아크릴레이트 화합물 ; 분자 중에 적어도 2 개의 카르복실산할라이드기를 갖는 화합물과, 분자 중에 (메트)아크릴로일옥시기 및 수산기를 갖는 화합물의 반응에 의해 얻어지는 폴리에스테르(메트)아크릴레이트 화합물 ; 상기 각 화합물의 2 량체나 3 량체와 같은 올리고머 등도 사용할 수 있다. 이들 다관능 (메트)아크릴레이트는 각각 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용된다.

<78> 또한, 이들 규소계 화합물, (메트)아크릴레이트계 화합물로부터 얻어지는 경화막의 경도를 높이기 위해서 무기 미립자를 함유시켜도 된다. 무기 미립자로는, 예를 들어 무기 화합물의 산화물, 복 (複) 산화물, 부정비 (不定非) 산화물, 산화물의 알로이 및 합금 등을 들 수 있고, 구체적으로는 산화규소, 산화알루미늄, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화세륨, 산화주석, 산화베릴륨, 산화안티몬 및 $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, $\text{TaO}_x \cdot \text{SiO}_2$, SiO_x , SiO , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ 등을 들 수 있으며, 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 블렌드하여 사용하여도 된다.

<79> 전리 방사선 경화 수지로 이루어지는 막을 경화시키기 위해서는, 상기 전리 방사선 경화 수지 조성물에 광중합 개시제로서, 예를 들어 아세트페논류, 벤조페논류, 미힐러 벤조일벤조에이트, α -아밀옥시메스테르, 테트라메틸티우람모노술파이드, 티옥산톤류, 및/또는 광중합제로서, 예를 들어 n-부틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-부틸포스핀 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 여기에서 전리 방사선이란 전자파 또는 하전 입자선 중 분자를 중합, 가교할 수 있는 에너지 양자를 갖는 것을 의미하고, 통상적으로 자외선, 전자선이 사용된다. 자외선원으로는, 예를 들어 초고압 수은등, 고압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크, 블랙 라이트 램프, 메탈

할로이드 램프 등의 광원을 들 수 있다.

- <80> 광중합 개시제의 첨가량은 경화막을 구성하는 수지 100 질량부에 대하여, 0.1 ~ 10 질량부 정도가 바람직하다.
- <81> 본 발명에 있어서의 경화막이 되는 수지 조성물에는, 목적에 따라 종래부터 사용되고 있는 여러 가지 첨가제를 첨가하여도 된다. 첨가제로서는, 예를 들어 계면 활성제, 레벨링제, 염료, 안료, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 안정제, 난연제, 가소제 등을 들 수 있다.
- <82> 기재의 압출 수지판 표면에 경화막이 되는 수지 조성물을 피복하는 방법으로는, 예를 들어 마이크로 그라비아 코트법, 롤 코트법, 딥핑 코트법, 스핀 코트법, 다이 코트법, 캐스트 전사법, 플로우 코트법, 스프레이 코트법 등을 들 수 있다.
- <83> 이와 같이 하여 형성되는 경화막의 두께는 1 ~ 10 μ m 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 ~ 6 μ m 이다. 이 두께가 지나치게 작으면 내찰상성이 불충분해지는 경우가 있고, 지나치게 크면 고온 고습 하에 노출되었을 때에 크랙이 발생하기 쉬워진다. 경화막의 두께는 수지 기관의 표면에 도포하는 경화성 수지 조성물의 면적당 양이나 경화성 수지 조성물에 함유되는 고형분의 농도를 조정함으로써 조절할 수 있다.
- <84> 예시한 이들 경화막 중, 내찰상성을 갖는 경화 피막인 것이 바람직하다.
- <85> 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 압출 장치의 구성은 다음과 같다.
- <86> 압출기 (1) : 스크루 직경 65mm, 1 축, 벤트 형성 (토시바 기계 (주) 제조).
- <87> 압출기 (2) : 스크루 직경 45mm, 1 축, 벤트 형성 (히타치 조선 (주) 제조).
- <88> 피드 블록 : 2 종 3 층 및 2 종 2 층 분배 (히타치 조선 (주) 제조).
- <89> 다이 (3) : T 다이, 립 폭 1400mm, 립 간격 1mm (히타치 조선 (주) 제조).
- <90> 롤 : 가로형, 면 길이 1400mm, 직경 300mm ϕ 의 냉각 롤 2 개.
- <91> 압출기 (1), (2), 다이 (3) 를 도 1 에 나타내는 바와 같이 배치하고, 피드 블록을 소정 위치에 배치하였다. 이어서, 상기 2 개의 냉각 롤 중, 압출기 (1), (2) 에 가장 가까운 롤을 1 번 롤, 감김 롤을 2 번 롤로 하고, 각 롤을 이하와 같이 구성하였다.
- <92> <롤 구성 1>
- <93> 도 2 에 나타난 구성을 롤 구성 1 로 하였다. 구체적으로는, 1 번 롤 및 2 번 롤을 이하와 같이 구성하였다.
- <94> (1 번 롤)
- <95> 축 롤 (8) 의 외주면을 덮도록 금속제 박막 (9) 을 배치하고, 축 롤 (8) 과 금속제 박막 (9) 사이에 유체 (10) 를 봉입한 금속 탄성 롤 (7) 을 1 번 롤로 하였다. 축 롤 (8), 금속제 박막 (9) 및 유체 (10) 는 다음과 같다.
- <96> 축 롤 (8) : 스테인리스강제
- <97> 금속제 박막 (9) : 두께 2mm 의 스테인리스강제의 경면 금속 슬리브
- <98> 유체 (10) : 기름으로서, 이 기름을 온도 제어함으로써 금속 탄성 롤 (7) 을 온도 제어 가능하게 하였다. 보다 구체적으로는, 온도 조절기의 ON-OFF 제어에 의해 상기 기름을 가열, 냉각시켜 온도 제어 가능하게 하고, 축 롤 (8) 과 금속제 박막 (9) 사이로 순환시켰다.
- <99> (2 번 롤)
- <100> 표면 상태를 경면으로 한 스테인리스강제의 스파이럴 롤을 고강성의 금속 롤 (6) 로 하고, 이것을 2 번 롤로 하였다.
- <101> 또한, 금속 탄성 롤 (7) 과 금속 롤 (6) 이 용융 열가소성 수지 (4) 를 개재하여 접촉하는 접촉 길이 (L) 는 5 mm 로 하고, 누름 선압은 8kgf/cm 로 하였다.

- <102> <롤 구성 2>
- <103> 1 번 롤 및 2 번 롤을 모두 고강성의 금속 롤 (표면 상태를 경면으로 한 스테인리스강제의 스파이럴 롤) 로 하였다. 또한, 이 경우, 누름 선압은 100kgf/cm 로 하였다.
- <104> 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 열가소성 수지는 다음과 같다.
- <105> 수지 (1) : 메타크릴산메틸/아크릴산메틸 = 94/6 (중량비) 의 공중합체. 열변형 온도 (Th) 는 100℃.
- <106> 수지 (2) : 방향족 폴리카보네이트만의 중합체 (스미토모 다우 (주) 제조의 「칼리버 301-10」). 열변형 온도 (Th) 는 140℃.
- <107> 수지 (3) : 메타크릴산메틸/아크릴산메틸 = 98/2 (중량비) 인 공중합체. 열변형 온도 (Th) 는 100℃.
- <108> 수지 (4) : 메타크릴산메틸/스티렌 = 60/40 (중량비) 인 공중합체 (닛폰 A & L (주) 제조의 「플라넬로이 KM6A」). 열변형 온도 (Th) 는 100℃.
- <109> 수지 (5) : 스티렌만인 중합체 (토요 스티렌 (주) 제조의 「토요 스티롤 HRM-40」). 열변형 온도 (Th) 는 100℃.
- <110> 수지 (6) : 메타크릴산메틸/아크릴산메틸 = 96/4 (중량비) 인 공중합체 70 중량% 에 하기 참고예에서 얻은 아크릴계 다층 탄성체를 30 중량% 함유시킨 아크릴 수지계 조성물. 열변형 온도 (Th) 는 100℃.
- <111> [참고예]
- <112> (고무상 중합체의 제조)
- <113> 일본 특허공보 소55-27576호의 실시예에 기재된 방법에 준거하여, 3 층 구조로 이루어지는 아크릴계 다층 탄성체를 제조하였다. 구체적으로는, 먼저 내용적 5L 의 유리제 반응 용기에, 이온 교환수 1700g, 탄산나트륨 0.7g, 과황산나트륨 0.3g 을 주입하고, 질소 기류 하에서 교반한 후, 펠렉스 OT-P ((주) 카오 제조) 4.46g, 이온 교환수 150g, 메틸메타크릴레이트 150g, 알릴메타크릴레이트 0.3g 을 주입한 후, 75℃ 로 승온시켜 150 분간 교반을 계속하였다.
- <114> 계속해서 부틸아크릴레이트 689g, 스티렌 162g, 알릴메타크릴레이트 17g 의 혼합물과 과황산나트륨 0.85g, 펠렉스 OT-P 7.4g 과 이온 교환수 50g 의 혼합물을 다른 입구로부터 90 분간에 걸쳐 첨가하고, 추가로 90 분간 중합을 계속하였다.
- <115> 중합을 완료한 후, 추가로 메틸아크릴레이트 326g, 에틸아크릴레이트 14g 의 혼합물과 과황산나트륨 0.34g 을 용해시킨 이온 교환수 30g 을 각각 다른 입구로부터 30 분에 걸쳐서 첨가하였다.
- <116> 첨가 종료 후, 추가로 60 분간 유지시켜 중합을 완료하였다. 얻어진 라텍스를 0.5% 염화알루미늄 수용액에 투입하여 중합체를 응집시켰다. 이것을 온수로 5 회 세정한 후, 건조시켜 아크릴계 다층 탄성체를 얻었다.
- <117> [실시예 1, 2, 4, 5, 7, 8 및 비교예 1, 2, 4, 5, 6, 7]
- <118> <압출 수지판의 제작>
- <119> 표 1 에 나타내는 종류의 수지를 압출기 (1) 로 용융 혼련하여 피드 블록 및 다이 (3) 의 순서로 공급하였다. 그리고, 다이 (3) 로부터 압출된 용융 열가소성 수지 (4) 를, 표 1 에 나타내는 롤 구성의 1 번 롤 및 2 번 롤로 협지하면서 막 제조하여, 표 1 에 나타내는 두께의 압출 수지판을 얻었다. 또한, 표 1 중의 「1 번 롤 표면 온도」 및 「2 번 롤 표면 온도」는 모두 롤의 표면 온도를 실측한 값이다.
- <120> [실시예 3, 9, 10 및 비교예 3, 8, 9]
- <121> 수지층 A 로서 표 1 에 나타내는 종류의 수지를 압출기 (1) 로 용융 혼련하여 피드 블록에 공급하였다. 한편, 수지층 B 로서 표 1 에 나타내는 종류의 수지를 압출기 (2) 로 용융 혼련하여 피드 블록에 공급하였다. 압출기 (1) 로부터 피드 블록에 공급되는 수지층 A 가 주층이 되고, 압출기 (2) 로부터 피드 블록에 공급되는 수지층 B 가 표층 (편면/상측) 이 되도록 공압출 성형을 실시하였다.
- <122> 그리고, 다이 (3) 로부터 압출된 용융 열가소성 수지 (4) 를 표 1 에 나타내는 롤 구성의 1 번 롤 및 2 번 롤로 협지하면서 막 제조하여, 표 1 에 나타내는 두께의 2 층 구조로 이루어지는 압출 수지판을 얻었다. 또한,

표 1 중의 압출기 (1), (2) 에서의 「두께」는 수지층 (A, B) 의 각 두께를 나타내고 있다. 또, 표 1 중의 「총 두께」는 얻어진 압출 수지판의 총 두께를 나타내고 있다.

<123> [실시에 6]

<124> 수지층 A 로서 표 1 에 나타내는 종류의 수지를 압출기 (1) 로 용융 혼련하여 피드 블록에 공급하였다. 한편, 수지층 B 로서 표 1 에 나타내는 종류의 수지를 압출기 (2) 로 용융 혼련하여 피드 블록에 공급하였다. 압출기 (1) 로부터 피드 블록에 공급되는 수지층 A 가 중간층이 되고, 압출기 (2) 로부터 피드 블록에 공급되는, 수지층 B 가 양 표층이 되도록 공압출 성형을 실시하였다.

<125> 그리고, 다이 (3) 로부터 압출된 용융 열가소성 수지 (4) 를, 표 1 에 나타내는 물 구성의 1 번 롤 및 2 번 롤로 협지하면서 막 제조하여, 표 1 에 나타내는 두께의 3 층 구조로 이루어지는 압출 수지판을 얻었다.

<126> <평가>

<127> 얻어진 각 압출 수지판 (실시에 1 ~ 10 및 비교예 1 ~ 9) 에 대하여, 수축률의 평가와 도공 시험을 실시하였다. 평가 방법 및 시험 방법을 이하에 나타냄과 함께 그 결과를 표 1 에 함께 나타낸다.

<128> (수축률)

<129> 압출 방향 및 폭 방향의 수축률 (S1), (S2) 을 상기에서 설명한 방법에 따라 산출하였다. 또, 산출된 수축률 (S1), (S2) 로부터 비 (S1/S2) 를 산출하였다. 또한, 표 1 중의 「수축률」에서의 「오븐 온도」는 시험편을 가열하기 위해서 사용한 열풍 순환 오븐의 조 내 온도 (열변형 온도 (Th) + 20℃) 를 나타내고 있다. 실시에 3, 9, 10 및 비교예 3, 8, 9 에서는 열변형 온도 (Th) 가 가장 높은 수지를 기준으로 하였다. 또, 표 1 중의 수축률 (S1), (S2) 에 있어서 + 의 결과는 수축된 것을, - 의 결과는 팽창된 것을 각각 나타내고 있다.

<130> (도공 시험)

<131> 먼저, 모노머로서 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 50 부, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트를 50 부, 개시제로서 치바 스페셜리티 케미칼즈 (주) 제조의 IRGACURE 184 를 4.5 부, IRGACURE 907 을 1.5 부, 레벨링제로서 빅케미 재팬 (주) 제조의 BYK-307 을 0.1 부의 비율로, 각각 이소부틸알코올 125 부 및 1-메톡시-2-프로판올 125 부의 용매에 혼합하여 혼합 액체를 얻었다.

<132> 이어서, 이 혼합 액체를 16 번 바 코터로 압출 수지판에 도포하고, 120W 의 고압 수은 램프를 사용하여 0.5J/cm² 의 자외선을 조사하고 경화시켜, 압출 수지판 상에 약 3.5μm 의 경화막을 형성시켰다.

<133> 얻어진 경화 피막이 있는 압출 수지판을, 표 1 에 나타내는 온도 (110℃ 및 120℃) 의 오븐에 10 분간 넣은 후, 꺼내어 표면의 경화막 상태를 육안으로 확인하였다. 또한, 판정 기준은 이하의 것을 이용하였다.

<134> ○ : 경화막에 균열이 생기지 않았다

<135> × : 경화막에 균열이 생겼다.

표 1

	압출기 1						압출기 2			총두께	롤구성	1번롤 표면온도	2번롤 표면온도	가열수축률				도공시험		시트 외관
	수지층			수지층			종류	종류	℃					℃	%	%	S1/ S2	120℃	110℃	
	層 A	Th	두께	層 B	Th	두께														
실시예 1	1	100	1				1	1	100	105	120	2	1	2.0	×	○	양호			
비교예 1	1	100	1				1	2	97	106	120	7	-1.2	-5.8	×	×	양호			
실시예 2	6	100	0.65				0.65	1	98	105	120	2	1.3	1.5	×	○	양호			
비교예 2	6	100	0.65				0.65	2	100	108	120	4	-0.8	-5.0	×	×	양호			
실시예 3	2	140	0.45	3	100	0.05	0.5	1	125	135	160	1.5	1.1	1.4	○	○	양호			
비교예 3	2	140	0.45	3	100	0.05	0.5	2	99	106	160	3.7	-0.3	-12.3	×	×	양호			
실시예 4	4	100	1.2				1.2	1	98	106	120	2.6	1.4	1.9	×	○	양호			
비교예 4	4	100	1.2				1.2	2	98	105	120	7.2	-1.6	-4.5	×	×	양호			
실시예 5	5	100	0.8				0.8	1	97	100	120	3.1	1.7	1.8	×	○	양호			
비교예 5	5	100	0.8				0.8	2	98	101	120	7.7	-1.6	-4.8	×	×	양호			
실시예 6	3	100	0.9	1	100	0.05/0.05	1	1	100	105	120	2.1	1	2.1	×	○	양호			
실시예 7	1	100	1				1	1	83	85	120	2.5	1.2	2.1	×	○	양호			
비교예 6	1	100	1				1	1	71	74	120	2.3	1.1	2.1	×	○	흠대			
실시예 8	1	100	1				1	1	111	114	120	2.1	1	2.1	×	○	양호			
비교예 7	1	100	1				1	1	127	129	120	3.1	1.3	2.4	×	○	박리선강			
실시예 9	2	140	0.45	3	100	0.05	0.5	1	126	130	160	1.6	1	1.6	○	○	양호			
비교예 8	2	140	0.45	3	100	0.05	0.5	1	114	117	160	1.6	0.7	2.3	○	○	흠대			
실시예 10	2	140	0.45	3	100	0.05	0.5	1	151	133	160	1.9	1.1	1.7	○	○	양호			
비교예 9	2	140	0.45	3	100	0.05	0.5	1	164	161	160	2.5	1.2	2.1	○	○	박리선강			

표 1로부터 분명하듯이, 본 발명에 관련된 실시예 1 ~ 6의 압출 수지판은 압출 방향의 수축률 (S1) 및 폭 방향의 수축률 (S2)이 모두 0 ~ 5%의 범위 내로서, 수축률이 작고 외관도 양호하였다. 또, 110℃의 도공 시험에서는 경화막에 균열은 확인되지 않아 양호한 결과를 나타내었다. 특히, 수지 (2) (방향족 폴리카보네이트만인 중합체)를 주층으로 한 2층 구조로 이루어지는 실시예 3의 압출 수지판은 120℃의 도공 시험에서도 경화막에 균열은 확인되지 않았다.

한편, 비교예 1, 4, 5의 압출 수지판은 수축률 (S1), (S2)이 모두 본 발명의 범위 밖이고, 비교예 2, 3의 압출 수지판은 수축률 (S2)이 본 발명의 범위 밖이었다. 이들 비교예 1 ~ 5의 압출 수지판은 롤 구성이 2, 즉 용융 열가소성 수지를 2개의 금속 롤 사이에서 협지하면서 막 제조하였기 때문에, 각 금속 롤이 용융 열가소성 수지에 대하여 면접촉할 수 없어, 용융 열가소성 수지가 면상으로 균일 가압되지 않고 막 제조되어, 수지판 내에 변형이 잔류하여 수축률이 큰 것이 된 것으로 추찰된다.

또, 본 발명에 관련된 실시예 7 ~ 10의 압출 수지판은 압출 방향의 수축률 (S1) 및 폭 방향의 수축률 (S2)이 모두 작고, 또 휨이나 표면 결함이 없어 외관도 양호하였다.

한편, 비교예 6 ~ 9의 압출 수지판은 외관이 열악하였다. 구체적으로는, 비교예 6 및 8은 성형 온도가 지나치게 낮아 시트에 휨이 발생하고, 비교예 7 및 9는 성형 온도가 지나치게 높아 시트의 표면에 박리 흔적이 남았다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 하나의 실시형태에 관련된 압출 수지판의 제조 방법을 나타내는 개략 설명도이다.

도 2는 본 발명의 하나의 실시형태에 관련된 금속 롤 및 탄성 롤을 나타내는 개략 단면 설명도이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시형태에 관련된 탄성 롤을 나타내는 개략 단면 설명도이다.

부호의 설명

1, 2 압출기

3 다이

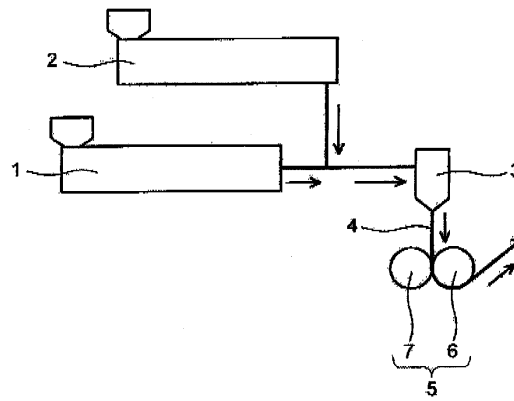
4 용융 열가소성 수지

5 냉각 롤

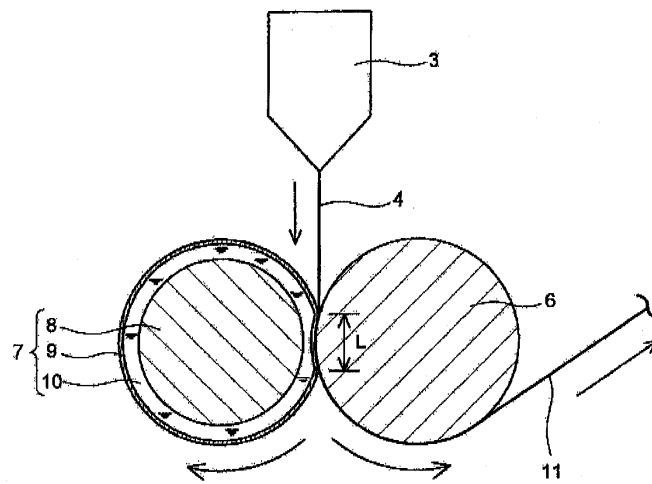
- <150> 6 금속 롤
- <151> 7, 15 금속 탄성 롤
- <152> 8, 16 축 롤
- <153> 9, 17 금속제 박막
- <154> 10 유체
- <155> 11 압출 수지판

도면

도면1



도면2



도면3

