



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098561
(43) 공개일자 2008년11월11일

(51) Int. Cl.

C08L 23/00 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
B29C 33/62 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7023596

(22) 출원일자 2007년10월15일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년10월15일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/051482

국제출원일자 2007년01월30일

(87) 국제공개번호 WO 2007/088846

국제공개일자 2007년08월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00025992 2006년02월02일 일본(JP)

(71) 출원인

넛토텐코 가부시키키가이샤

일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2

(72) 발명자

사이토 마키

일본 2278502 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가
모시다쵸 1000가부시키키가이샤 미즈비시 가가쿠 가
가쿠 기쥬츠겐큐 센타 나이

가나이 신이치로

일본 5100848 미에켄 요카이치시 도호쵸 1 가부시
키키가이샤미즈비시 가가쿠 가가쿠 기쥬츠겐큐 센타
나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희, 강승욱

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 이형성 수지 조성물과 그 성형체 및 적층체

(57) 요약

압출 성형시 등의 열안정성이 우수하고, 화합물의 조제나 압출 성형시에 발연이나 발포 등의 문제를 일으키지 않으며, 금속 물을 오염시키지 않고, 또한 점착층과 접촉하였을 때에, 이형층으로부터의 불순물의 이행에 의한 점착성능 저하의 문제가 없는 이형층을 형성할 수 있는 이형성 수지 조성물. 탄소수 8 내지 30의 지방족기를 갖는 중량 평균 분자량 1만 내지 100만의 고분자 화합물을 주성분으로 하는 이형제(A)와, 구성 단위로서 올레핀 모노머 및/또는 극성 모노머를 포함하는 열가소성 고분자(B)를 함유하고, 이 이형제(A)의 함유 비율이 열가소성 고분자(B) 100 중량부당 0.1 내지 20 중량부인 이형성 수지 조성물. 이 이형제(A)는, 열중량 분석에 의한 2% 중량 감소 온도가 260℃ 이상 275℃ 미만의 영역에 있으면서, 5% 중량 감소 온도가 275℃ 이상 330℃ 미만의 영역에 있다.

(72) 발명자

세키 모토허로

일본 5100848 미에켄 요카이치시 도호쵸 1 가부시
키가이샤미츠비시 가가쿠 가가쿠 기쥬즈겐큐 센타
나이

야마모토 사토루

일본 5100848 미에켄 요카이치시 도호쵸 1 가부시
키가이샤미츠비시 가가쿠 가가쿠 기쥬즈겐큐 센타
나이

하나키 이코우

일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미
1-1-2 넛토 덴코가부시키가이샤 나이

하야시 게이지

일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미
1-1-2 넛토 덴코가부시키가이샤 나이

오쿠무라 가즈히토

일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미
1-1-2 넛토 덴코가부시키가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

탄소수 8 내지 30의 지방족기를 갖는 중량 평균 분자량 1만 내지 100만의 고분자 화합물을 주성분으로 하는 이형제(A)와, 구성 단위로서 올레핀 모노머 및/또는 극성 모노머를 포함하는 열가소성 고분자(B)를 함유하고, 상기 이형제(A)의 함유 비율이 열가소성 고분자(B) 100 중량부당 0.1 내지 20 중량부인 이형성 수지 조성물로서,

상기 이형제(A)가, 열중량 분석에 의한 2% 중량 감소 온도가 260℃ 이상 275℃ 미만의 영역에 있으면서, 5% 중량 감소 온도가 275℃ 이상 330℃ 미만의 영역에 있는 것을 특징으로 하는 이형성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이형제(A)의 주성분으로서의 고분자 화합물이, 하기 화학식 [1]로 표시되는 지방족 이소시아네이트와 에틸렌-비닐알코올 공중합체를 반응시켜 얻어지는 우레탄 화합물인 이형성 수지 조성물.

화학식 [1]

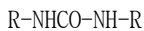


(식중, R은 탄소수 8 내지 30의 직쇄 또는 분기의 지방족기를 나타내고, 상기 지방족 이소시아네이트는 R이 다른 2종 이상의 혼합물이어도 좋다.)

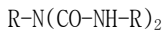
청구항 3

제2항에 있어서, 상기 이형제(A)에 포함되는, 하기 화학식 [2]로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 [3]으로 표시되는 화합물의 합계 함량이 0.01 중량% 이상 1 중량% 미만인 이형성 수지 조성물.

화학식 [2]



화학식 [3]



(식중, R은 탄소수 8 내지 30의 직쇄 또는 분기의 지방족기를 나타내고, 1분자 내에 복수의 R을 갖는 경우는 이들 R은 동일하여도 좋고 달라도 좋다. 또한 R이 다른 2종 이상의 혼합물이어도 좋다.)

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 중량 평균 분자량이 1만 내지 50만이면서, 에틸렌 구조 단위의 함유량이 20 내지 60 몰%인 이형성 수지 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 이형제(A)중의 이소시아네이트 부가량이 20 내지 50 몰%인 이형성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 열가소성 고분자(B)가 밀도 0.88 내지 0.95 g/cc이면서, 멜트 인덱스가 0.1 내지 100 g/10 분인 이형성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 기재한 이형성 수지 조성물을 압출 성형하여 이루어지는 성형체.

청구항 8

제7항에 기재한 성형체와, 기재 시트 및/또는 점착 시트를 포함하는 적층체.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은, 이형성 수지 조성물과 그 성형체 및 적층체에 관한 것이다. 더 자세하게는, 압출 성형 가능한 열안정성이 우수한 비실리콘계의 이형성 수지 조성물과 그 성형체 및 그 성형체를 포함하는 적층체에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 종래, 세퍼레이터의 이형층이나 점착 테이프의 배면 처리층 등의 이형층의 형성 방법으로서, 필름, 종이 등의 기재에 이형제 용액을 도공, 건조하는 방법이 채용되고 있다. 그러나 최근, 환경에의 배려, 비용면에서의 요구로부터, 무용매화가 검토되어 왔다. 그 중에서, 물리적 및 화학적인 물성의 밸런스가 양호하고 필름 성형성에도 우수한 폴리올레핀 수지에 이형제를 배합하여 압출 성형한 이형 필름은, 점착면에 대하여 충분한 이형성능을 갖는 이형 기재로서 이용되고 있다.
- <3> 폴리올레핀 수지에 배합하는 이형제로서는, 특히 실리콘 화합물이 유효한 것으로 알려져 있다(예컨대, 일본 특허 공개 평10-44349호 공보). 그러나 실리콘 화합물은 이형 필름으로부터 침출하여 점착 시트류의 점착면에 이행할 가능성이 있고, 전자부품 용도 등으로 사용한 경우는, 전기 접점 불량 등의 폐해를 일으키는 경우도 있다. 또한, 예컨대 자동차의 도장 전에 사용되는 표면 보호 필름으로서 사용하는 경우는, 도장 공정에 있어서의 「뒹」이나 인자(印字)성 등의 결점이 지적되고 있다. 이러한 이유에 의해 비실리콘계 이형제의 개발이 요구되고 있다.
- <4> 이들을 개량하는 비실리콘계 이형제로서는, 종래 활성수산기 함유 비닐 중합체와 장쇄 알킬이소시아네이트 화합물과의 반응 생성물로 이루어지는 우레탄계 장쇄 알킬 이형제가 알려져 있고(예컨대, 일본 특허 공고 평2-7988호 공보, 일본 특허 공고 소60-30355호 공보), 이러한 우레탄계 이형제와 폴리올레핀 수지를 포함하는 조성물을 이형층에 함유하는 점착테이프 또는 시트도 알려져 있다(예컨대, 일본 특허 공개 평11-43655호 공보).
- <5> 그러나, 상기 종래의 우레탄계 이형제는 열안정성이 낮고, 화합물의 조제나 압출 성형시에 열분해하여 저분자량의 불순물을 발생시키며, 발연이나 발포, 금속 물 오염 등의 문제를 야기하고, 더 나아가서는 이 이형제를 포함하는 이형층과 점착층을 대향시켜 적층하면, 이형층으로부터 점착층의 점착면에 불순물이 이행되어 점착성능이 저하되는 등의 문제가 있기 때문에, 이형제로서는 반드시 만족할 수 있는 것이 아니었다.
- <6> 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 평10-44349호 공보
- <7> 특허 문헌 2: 일본 특허 공고 평2-7988호 공보
- <8> 특허 문헌 3: 일본 특허 공고 소60-30355호 공보
- <9> 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 평11-43655호 공보

발명의 상세한 설명

- <10> -본 발명의 요약-
- <11> 본 발명은, 전술한 현상에 감안하여 이루어진 것으로서, 압출 성형시 등의 열안정성이 우수하고, 화합물의 조제나 압출 성형시에 발연이나 발포 등의 문제를 일으키지 않으며, 또한 금속 물을 오염시키지 않고, 점착층과 점착하였을 때에, 이형층으로부터의 불순물의 이행에 의한 점착성능 저하의 문제가 없는 이형층을 형성할 수 있는 이형성 수지 조성물과, 이 이형성 수지 조성물로 이루어지는 성형체, 및 이 성형체를 포함하여 이루어지는 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <12> 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 열가소성 고분자(B)와, 열안정성이 우수한 비실리콘계의 장쇄 지방족계 고분자 화합물을 주성분으로 하는 이형제(A)를 특정한 범위에서 배합함으로써, 본 발명의 목적이 달성되는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.
- <13> 즉, 본 발명의 이형성 수지 조성물은, 탄소수 8 내지 30의 지방족기를 갖는 중량 평균 분자량 1만 내지 100만의 고분자 화합물을 주성분으로 하는 이형제(A)와, 구성 단위로서 올레핀 모노머 및/또는 극성 모노머를 포함하는 열가소성 고분자(B)를 함유하고, 이 이형제(A)의 함유 비율이 열가소성 고분자(B) 100 중량부당 0.1 내지 20 중량부인 이형성 수지 조성물로서, 이 이형제(A)가, 열중량 분석에 의한 2% 중량 감소 온도가 260℃ 이상 275℃

미만의 영역에 있으면서, 5% 중량 감소 온도가 275℃ 이상 330℃ 미만의 영역에 있다.

- <14> 본 발명의 성형체는, 이 이형성 수지 조성물을 압출 성형하여 이루어진다.
- <15> 본 발명의 적층체는, 이 성형체와, 기재 시트 및/또는 점착 시트를 포함한다.
- <16> -본 발명의 상세한 설명-
- <17> 본 발명에서 이용하는 이형제(A)는, 열중량 분석에 의한 2% 중량 감소 온도가 260℃ 이상 275℃ 미만의 영역에 있으면서, 5% 중량 감소 온도가 275℃ 이상 330℃ 미만의 영역에 있는, 매우 열안정성이 우수한 것이다. 따라서 이러한 이형제(A)를 열가소성 고분자(B)에 대하여 특정한 비율로 포함하는 본 발명의 이형성 수지 조성물에 의하면, 화합물의 조제나 압출 성형시에 수지 조성물이 발연이나 발포 등의 문제를 일으키지 않고, 금속 물을 오염시키지 않으며, 또한 점착층과 대향하였을 때에, 이형층으로부터의 불순물의 이행에 의한 점착성능 저하의 문제가 없는 이형층을 형성할 수 있다.
- <18> 본 발명의 이형성 수지 조성물은, 탄소수 8 내지 30의 지방족기를 갖는 중량 평균 분자량 1만 내지 100만의 고분자 화합물(이하 「고분자 화합물(a)」이라고 칭하는 경우가 있다.)을 주성분으로 하는 이형제(A)와 열가소성 고분자(B)를 함유하여 이루어진다.
- <19> 또한, 이형제(A)가 상기 특정한 고분자 화합물(a)을 주성분으로 한다는 것은, 이형제(A)중에 이 고분자 화합물(a)을 80 중량% 이상 포함하는 것을 말한다. 바람직하게는 이형제(A)중, 이 고분자 화합물(a)의 함유량은 90 중량% 이상이다.
- <20> 본 발명에서 대상이 되는 이형제(A)의 주성분인 고분자 화합물(a)은, 탄소수 8 내지 30의 지방족기(장쇄 탄화수소기)를 함유하는 중량 평균 분자량 1만 내지 100만의 고분자 화합물이다. 바람직하게는, 이 지방족기의 탄소수는 12 내지 22이고, 중량 평균 분자량은 2만 내지 100만이다. 고분자 화합물(a)의 지방족기의 탄소수가 8 미만인 경우는 이형제(A)에 충분한 이형성능을 얻을 수 없는 경우가 있고, 탄소수가 30을 넘는 경우는 이형제(A)의 조제시에 반응성이 뒤떨어지기 때문에 원하는 구조를 얻을 수 없는 경우가 있다. 또한, 고분자 화합물(a)의 중량 평균 분자량이 1만 미만인 경우는, 본 발명의 이형성 수지 조성물의 사용시(박리시)에 이 고분자 화합물(a)이 점착면에 이행하여 점착성능을 저하시킬 가능성이 있고, 100만을 넘는 경우는 후술의 열가소성 고분자(B)에 잘 분산되지 않기 때문에, 양호한 이형성능을 발현할 수 없을 가능성이 있다.
- <21> 이형제(A)는, 성형 가공성 향상의 관점으로부터 열중량 분석에 의한 2% 중량 감소 온도가 260℃ 이상 275℃ 미만, 5% 중량 감소 온도가 275℃ 이상 330℃ 미만의 영역, 바람직하게는 280℃ 이상 330℃ 미만의 영역의 것이다. 2% 중량 감소 온도가 260℃ 미만이거나, 5% 중량 감소 온도가 275℃ 보다 낮은 경우는, 성형 가공시에 열분해하여 발생한 저분자량의 불순물에 의해서, 발연이나 발포, 금속 물 오염 등의 문제를 야기하는 경우가 있고, 더 나아가서는 본 발명의 이형성 수지 조성물을 점착층과 접촉시켜 사용한 경우에, 점착면에 저분자량의 불순물이 이행되어 점착성능을 저하시킬 가능성이 있다.
- <22> 또한, 상기 2% 또는 5% 중량 감소 온도는, 열중량 분석 장치를 이용하여, 승온 속도 10℃/분, 질소 분위기하(100 ml/분)에서 시료를 실온 내지 700℃까지 승온하였을 때에, 시료의 중량이 2%, 또는 5% 감소하는 온도를 말한다.
- <23> 이형제(A)는, 적당한 가열 용매중, 촉매를 사용하지 않고, 또는 필요에 따라서 주석 화합물이나 3급 아민 등의 촉매의 존재하에서, 반응성기를 갖는 고분자와, 이 고분자의 반응성기와 반응 가능하고 탄소수 8 내지 30의 지방족기를 갖는 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다.
- <24> 상기한 반응성기로서는, 수산기, 아미노기, 카르복실기, 무수말레산기 등을 들 수 있고, 이들 반응성기를 갖는 고분자로서는, 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌아민, 스티렌무수말레산 공중합체 등을 들 수 있다. 여기서, 폴리비닐알코올이란 폴리초산비닐의 부분 검화물도 포함하고, 에틸렌-비닐알코올 공중합체란 에틸렌-초산비닐 공중합체의 부분 검화물도 포함한다.
- <25> 또한, 탄소수 8 내지 30의 지방족기를 갖는 반응성 화합물의 지방족기로서는, 라우릴기, 스테아릴기, 베헤닐기 등을 들 수 있고, 반응성 화합물로서는 산 클로라이드, 이소시아네이트, 아민, 알코올 등을 들 수 있다.
- <26> 이형제(A)로서는, 특히 지방족 이소시아네이트의 반응을 이용하여 제조되는 이형성 고분자 화합물을 주성분으로 하는 것이 바람직하다. 여기서, 지방족 이소시아네이트로서는, 예컨대 옥틸이소시아네이트, 데실이소시아네이트, 라우릴이소시아네이트, 스테아릴이소시아네이트 등의 탄소수 8 이상의 알킬기 등의 지방족

기와 이소시아네이트기를 갖는 지방족 이소시아네이트를 들 수 있다. 또한, 이 지방족 이소시아네이트와 반응시키는 반응성기를 갖는 고분자로서는, 에틸렌-비닐알코올 공중합체가 바람직하다.

- <27> 그 중에서도 이형제(A)로서 바람직하게는, 하기 화학식 [1]에서 나타내는 지방족 이소시아네이트(이하 「지방족 이소시아네이트[1]」라고 칭하는 경우가 있다.)와 에틸렌-비닐알코올 공중합체를 우레탄화 반응시켜 얻어지는 우레탄 화합물을 주성분의 고분자 화합물(a)로서 포함하는 것, 즉 지방족 이소시아네이트[1]와 에틸렌-비닐알코올 공중합체가 반응하여 얻어지는 것이 바람직하다.
- <28> 화학식 [1]
- <29> R-NCO
- <30> (식중, R은 탄소수 8 내지 30의 직쇄 또는 분기의 지방족기를 나타내고, 지방족 이소시아네이트는 R이 다른 2종 이상의 혼합물이어도 좋다.)
- <31> 이하에 지방족 이소시아네이트[1]와 에틸렌-비닐알코올 공중합체와의 우레탄화 반응으로 얻어지는 이형제(A)에 대해서 설명한다.
- <32> 이 지방족 이소시아네이트[1]의 지방족기(쇄상 탄화수소기)로서는 특별히 한정되지 않고, 예컨대 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기 등이 이용되며, 바람직하게는 알킬기를 들 수 있다. 지방족기로서는, 분기쇄상이어도 좋지만, 직쇄상이 더 바람직하다. 지방족기의 탄소수는, 얻어지는 이형제(A)의 이형성능의 확보를 위해 8 이상인 것이 요구되지만, 상한은 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는 지방족 이소시아네이트[1]의 지방족기의 탄소수는 통상 우레탄화 반응의 반응성을 높이는 점부터 30 이하, 보다 바람직하게는 20 이하이다.
- <33> 우레탄화 반응에 제공하는 지방족 이소시아네이트[1]로서는 1종만을 이용하여도 좋고 2종 이상을 병용하여도 좋다.
- <34> 지방족 이소시아네이트[1]를 구체적으로 예시하면, 옥틸이소시아네이트, 도데실이소시아네이트 등의 모노알킬이소시아네이트를 들 수 있지만, 바람직하게는 옥타데실이소시아네이트(스테아릴이소시아네이트)를 들 수 있다.
- <35> 일반적으로 옥타데실이소시아네이트로서는, 알킬기의 탄소수가 18인 옥타데실이소시아네이트를 주성분으로 하고, 알킬기의 탄소수가 12, 탄소수 14, 탄소수 16, 탄소수 17, 탄소수 20인 각 모노알킬이소시아네이트를 함유하는 혼합물로서 시판되고 있으며, 그 함유 비율로서, 알킬기의 탄소수가 16인 이소시아네이트가 1 내지 10 중량%, 알킬기의 탄소수가 17인 이소시아네이트가 0.5 내지 4 중량%, 알킬기의 탄소수가 18인 이소시아네이트가 80 내지 98 중량%인 것이 있지만, 바람직하게는 알킬기의 탄소수가 16인 이소시아네이트가 8 내지 9 중량%, 알킬기의 탄소수가 17인 이소시아네이트가 3 내지 4 중량%, 알킬기의 탄소수가 18인 이소시아네이트가 85 내지 87 중량%인 것이고, 이러한 혼합물의 시판품으로서, 호도가야화학공업사제, 상품명: 밀리오네이트 0을 들 수 있다.
- <36> 한편, 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 중량 평균 분자량이 1만 내지 50만의 것이다. 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 중량 평균 분자량이 1만 미만에서는, 이것을 이용하여 얻어진 우레탄화 반응 생성물의 결정성이 불충분하기 때문에, 이형제로서의 용도에 있어서, 충분한 이형성능을 발현하지 않을 가능성이 있고, 50만을 넘으면, 우레탄화 반응 생성물의 제조에 있어서, 비극성 유기 용매에의 용해도가 저하되기 때문에 원하는 구조를 얻을 수 없는 경우가 있다.
- <37> 또한, 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 바람직하게는 에틸렌 구조 단위의 함유량이 20 내지 60 몰%이고, 보다 바람직하게는 30 내지 60 몰%인 것이다. 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 에틸렌 구조 단위의 함유량이 60몰%를 넘는 경우는, 반응 생성물인 이형제(A)가 충분한 이형성능을 발현하지 않을 가능성이 있고, 20 몰% 미만인 경우는, 반응 생성물인 이형제(A)가 후술의 열가소성 고분자(B)와 양호한 상용성을 나타내지 않으며, 잘 분산되지 않기 때문에, 양호한 이형 성능을 발현할 수 없을 가능성이 있다.
- <38> 본 발명에 적합한 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 시판품으로서, 주식회사 쿠라레이제의 상품명 에발: 등급 E-171 B, E-151B, E-105B 등이나, 일본합성화학공업주식회사제의 상품명 소아놀: 등급 AT4403, AT4406, A4412 등을 들 수 있다.
- <39> 에틸렌-비닐알코올 공중합체는, 중량 평균 분자량이나 에틸렌 구조 단위의 함유량이 다른 것을 2종 이상 혼합하여 이용하여도 좋다.

- <40> 본 발명에 따른 우레탄화 반응에 있어서는, 지방족 이소시아네이트[1]와 에틸렌-비닐알코올 공중합체를, 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 수산기에 대한 지방족 이소시아네이트[1]의 이소시아네이트기의 당량비(이하 「NCO/OH 비」라고 칭하는 경우가 있다.)를 0.5 내지 1.0으로 하여 반응시키는 것이 바람직하다. 이 반응 NCO/OH비가 0.5 당량 미만이면, 제조가 어려울 뿐만 아니라, 목적 고분자 화합물(a)의 수율이 저하되어 경제적으로 불리하고, 1.0 당량을 넘으면 미반응의 지방족 이소시아네이트[1]가 물과 반응하여 후술의 불순물이 생성되기 쉬워지거나, 보다 열안정성이 낮은 알로파네이트 화합물도 생성하기 쉬워진다.
- <41> 또한, 지방족 이소시아네이트[1]와 에틸렌-비닐알코올 공중합체를 반응하여 얻어지는 이형체(A)는, 하기 화학식 [2]에서 나타내는 화합물(이하 「불순물[2]」이라고 칭하는 경우가 있다.) 및 화학식 [3]에서 나타내는 화합물(이하 「불순물[3]」이라고 칭하는 경우가 있다.)의 합계 함량이 0.01 중량% 이상 1 중량% 미만인 것이 바람직하다.
- <42> 화학식 [2]
- <43> $R-NHCO-NH-R$
- <44> 화학식 [3]
- <45> $R-N(CO-NH-R)_2$
- <46> (식중, R은 지방족 이소시아네이트[1]의 지방족기 유래의 탄소수 8 이상의 직쇄 또는 분기의 지방족기를 나타내고, 1분자 내에 복수의 R을 갖는 경우는 이들 R은 동일하여도 좋고 달라도 좋다.)
- <47> 불순물[2] 및 불순물[3]의 합계 함량이 1 중량% 이상인 경우는, 전술과 같이, 불순물의 이행에 의한 점착층의 점착능의 저하 가능성이 있다. 이형체(A)중의 불순물[2] 및 불순물[3]의 합계 함량은 적을수록 좋고, 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.4 중량% 미만이다. 다만 이 합계 함량을 0.01 중량% 미만으로 하는 것은 실질적으로 어렵기 때문에, 그 하한은 0.01 중량%이다.
- <48> 또한, 불순물[2] 및 불순물[3]의 합계 함량이란, 시료의 겔침투크로마토그래피(GPC)법으로부터 얻어지는 분자량 분포도에 있어서, 전체 피크 면적에 대한 폴리스티렌 환산 분자량이 3.0×10^3 부근에 있는 피크 밸리(극소값) 이하 성분의 피크 면적의 비율을 백분율로 나타낸 값으로 나타낸다.
- <49> 또한, 지방족 이소시아네이트[1]와 에틸렌-비닐알코올 공중합체와의 반응으로 얻어지는 이형체(A)중에 차지하는 이소시아네이트 부가량은, 20 내지 50 몰%, 특히 30 내지 50 몰%인 것이 바람직하다. 이 이소시아네이트 부가량이 20 몰% 미만이면, 충분한 이행성능을 발현하지 않을 가능성이 있다. 또한, 우레탄 결합은 내열성이 낮기 때문에, 이소시아네이트 부가량이 50 몰%를 넘는 경우는, 성형 가공시에 열분해하여 생기는 저분자량의 불순물량이 증가할 가능성이 있다.
- <50> 또한, 상기 이소시아네이트 부가량은 ^{13}C -NMR에 의한 1차 구조 해석으로부터 특정할 수 있다.
- <51> 본 발명에서 대상이 되는 열가소성 고분자(B)로서는, 구성 단위에 올레핀 모노머 및/또는 극성 모노머를 포함하는 고분자이다. 특별히 한정되지 않지만, 열가소성 고분자(B)로서는, 일반적으로는 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌, 에틸렌· α -올레핀 공중합체, 에틸렌·극성 모노머 공중합체 등이 이용되고, 이들은 1종을 단독으로, 또는 여러 종류의 혼합물로서 사용된다. 여기서, 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 있어서의 α -올레핀으로서, 예컨대 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센 등의 탄소수 3 내지 20 정도의 α -올레핀 등을 들 수 있다. 코모노머로서 이용하는 α -올레핀은 1종이어도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 또한, 에틸렌·극성 모노머 공중합체에 있어서의 극성 모노머로서는, 초산비닐, 비닐알코올, (메타)아크릴산, 메틸(메타)아크릴레이트 등의 각종 (메타)아크릴레이트, 무수말레산 등을 들 수 있고, 이들은 1종을 이용하여도 좋고 2종 이상을 병용하여도 좋다. 이 중, 특히 초산비닐 또는 메틸아크릴레이트가 바람직하다.
- <52> 이들의 열가소성 고분자(B)는, 밀도 0.88 내지 0.95 g/cc, 멜트 인덱스(이하, 「MI」라고 칭한다.) 0.1 내지 100 g/10 분인 것이 바람직하다. 열가소성 고분자(B)의 밀도가 0.88 g/cc 미만인 경우에는, 내열성이 저하되어 고온 환경하를 경유한 후에 있어서의 이행성능 등이 뒤떨어지는 경우가 있고, 밀도가 0.95 g/cc를 넘는 경우에는, 이행성능이 뒤떨어지는 경우가 있다. 또한, MI가 0.1g/10 분 미만인 경우는, 유동성이 부족하여 용융 성형이 어렵고, 100 g/10 분을 넘는 경우는, 유동성이 너무 높아 균일한 용융 성형이 어렵다. 또한, 본 발명에 있어

서, MI란 JIS K6922-2, 또는 JIS K6924-2, 또는 JIS K7210 등에 준거하여 측정된 값이다.

- <53> 본 발명의 이형성 수지 조성물에 있어서, 이형제(A)와 열가소성 고분자(B)와의 중량비는, 열가소성 고분자(B) 100 중량부당 이형제(A) 0.1 내지 20 중량부이다. 이 이형제(A)의 비율이 0.1 중량부 미만인 경우는 충분히 이형성능이 발휘되지 않고, 20 중량부를 넘는 경우는, 성능적으로 포화되어 있기 때문에 경제적으로 불리해질 뿐만 아니라, 열가소성 고분자(B)와의 상용성에 의해서는 분산 불량을 발생하여 성형 가공성을 저하시킨다. 또한 이형층으로서 사용한 경우, 사용시(박리시)에 응집 파괴를 일으킬 가능성이 있다.
- <54> 본 발명의 이형성 수지 조성물은, 이형제(A)와 열가소성 고분자(B) 외, 필요에 따라 소포제, 도포성 개량제, 증점제, 계면활성제, 윤활제, 유기계입자, 무기계입자, 산화방지제, 자외선 흡수제, 염료, 안료, 다른 고분자 화합물, 가교제 등의 각종 첨가제를, 본원 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서 배합하여도 좋다.
- <55> 본 발명의 이형성 수지 조성물은, 주로 용융 압출법에 의해 성형하여 성형체(이형 필름 또는 이형 시트)로서 사용된다. 또한, 본 발명의 이형성 수지 조성물은, 기재와의 공압출 성형에 의해, 또한 기재상에서의 압출라미네이트 성형에 의해, 본 발명의 이형성 수지 조성물로 이루어지는 이형층을 갖는 적층체로서 사용하여도 좋다. 또한 기재의 이형층측과 반대측에 점착층을 동시에 설치하는 3층 또는 그 이상의 다층 동시 압출 성형을 행하여 다층 적층체로서 사용하여도 좋다.
- <56> 본 발명의 성형체를 얻기 위한 용융 압출 성형법은 특별히 한정되는 것이 아니라, 무연신법이어도 좋고, 또는 공지의 방법에 의해 적어도 일축으로 연신하는 방법이어도 좋다. 예컨대 성형체로서 이형 필름을 제조하는 경우는, 이형 필름을 구성하는 이형성 수지 조성물의 펠릿을 제조한 후, 이것을 용융 압출기로부터 필름형으로 압출 성형한다. 이형 필름의 두께는, 용융 압출 성형이 가능한 한 특별히 제한되지 않지만, 통상 0.1 내지 100 μm , 바람직하게는 0.5 내지 20 μm 이다. 두께가 0.1 μm 미만인 경우는, 두께를 균일하게 하는 것이 어려워 이형 성능이 뒤떨어지는 경우가 있고, 또한 두께가 100 μm 를 넘는 경우는 두께에 적당한 효과를 얻을 수 없어 경제적으로 불리해지는 경우가 있다.
- <57> 또한, 전술한 적층체의 제조에 있어서, 가열하에서 연신 등에 의한 후가공을 하는 경우, 형성되는 이형층의 두께는 전술에 한정되지 않고, 연신 후에 이형성능을 얻을 수 있는 두께를 연신 배율 등에 맞춰 적절하게 해야 하지만, 연신 후의 이형층 두께는 0.01 내지 5 μm 가 바람직하다.
- <58> 적층체의 구체적인 층 구성으로서는, 이형 필름(또는 이형층)/기재 시트, 이형 필름(또는 이형층)/점착 시트(또는 점착층), 이형 필름(또는 이형층)/기재 시트/점착 시트(또는 점착층), 이형 필름(또는 이형층)/점착 시트(또는 점착층)/기재 시트, 기재 시트/이형 필름(또는 이형층)/점착 시트(또는 점착층)를 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서는, 양면 이형 필름 또는 양면 점착 시트의 층 구성으로 할 수 있다. 구체적으로는 이형 필름(또는 이형층)/기재 시트/이형 필름(또는 이형층), 이형 필름(또는 이형층)/점착 시트(또는 점착층)/기재 시트/점착 시트(또는 점착층)/이형 필름(또는 이형층) 등을 들 수 있다. 이들은, 사용 목적에 의해 적절하게 선택된다.
- <59> 또한, 본 발명의 이형성 수지 조성물은, 용액에 용해시키고, 기재 표면에 도포 후, 적당한 온도로 적당한 시간을 들여 건조시켜 제막하여도 좋다. 또한 적층체를 구성하는 기재 및/또는 점착층에 대해서도, 압출 성형, 라미네이트 성형 등의 용융 성형 외, 도포 등 공지의 어떠한 기술을 이용하여 적층하여도 좋다.
- <60> 이와 같이 얻어진 적층 필름 및 시트류는, 이형 필름 및 시트, 또는 점착 필름 및 시트로서 이용할 수 있다. 구체적으로는, 점착테이프, 천 점착테이프, 크라프트 테이프, 표면 보호 필름 등으로서 이용할 수 있고, 롤형, 시트형 중 어느 형태에 있어서도 보관된다.

실시예

- <61> 다음에, 본 발명을 실시예에 의해 더 상세히 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다.
- <62> 또한, 이하에 있어서, 「부」는 모두 「중량부」를 나타낸다.
- <63> [분석 방법]
- <64> 이하의 여러 가지 예에서 사용한 이형제 또는 열가소성 고분자의 분석 방법은 다음과 같다
- <65> (1) 고분자 화합물의 중량 평균 분자량: GPC법으로 평가하였다. 장치는 도소사제 「HLC8020」 [용매: 테트라히드로푸란, 온도: 40℃, 유속: 1.0 ml/분, 칼럼: PLgel 10 μm MIXED-B 30cm×2개, 검출기: RI(장치 내장)]을 사

용하고, 얻어진 분자량 분포도에 있어서, 폴리스티렌 환산 분자량이 3.0×10^3 부근에 있는 피크 밸리(극소값)보다 고분자량 성분에 대한 중량 평균 분자량이다.

<66> (2) 이형제의 2% 및 5% 중량 감소 온도: 열중량 분석법에 의해 평가하였다. 장치는 리가쿠사제 「Thermo Plus TG8120」을 사용하고, 100 ml/분의 질소 기류중, 10℃/분의 승온 속도로 측정하였을 때의, 이형제(A)의 중량이 2% 또는 5% 감소할 때의 온도로 하였다.

<67> (3) 이형제중에 포함되는 불순물[2] 및 불순물[3]의 합계 함량: GPC법으로 평가하였다. 장치는 도소사제 「HLC-8020」 [용매: 테트라히드로푸란, 온도: 40℃, 유속: 1.0 ml/분, 칼럼: G-6000, G-4000, G-2500계 3개, 검출기: RI(장치 내장)]을 사용하고, 얻어진 분자량 분포도에 있어서, 전체 피크 면적에 대한 폴리스티렌 환산 분자량이 3.0×10^3 부근에 있는 피크 밸리(극소값) 이하 성분의 피크 면적의 비율을 백분율로 나타낸 값으로 하였다.

<68> (4) 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 중량 평균 분자량: GPC법으로 평가하였다.

<69> 장치는 도소사제 「HLC-8220」 [용매: 디메틸아세트아미드, 온도: 40℃, 유속: 10 ml/분, 칼럼: Tosoh TSKgel GMHhr-M 30cm×2개, 검출기: RI(장치 내장)]을 사용하고, 폴리스티렌 환산으로 얻어진 값이다.

<70> (5) 이형제중의 이소시아네이트 부가량: ^{13}C -NMR법에 의해 평가하였다. 장치는 배리언사제 「Unity 400」 (용매: 중톨루엔, 온도: 40℃)을 사용하고, 얻어진 ^{13}C -NMR 스펙트럼에 있어서, -CHO-에 유래하는 70 ppm 부근 신호의 적분 강도에 대한 카르바산염 카르보닐기에 유래하는 157 ppm 부근 신호의 적분 강도의 비율로부터, 에틸렌-비닐알코올 공중합체중의 비닐알코올 구조 단위의 카르바산염 변성율을 산출하고, 이 에틸렌-비닐알코올 공중합체중의 비닐알코올 구조 단위의 함유량과의 곱을 몰%로 나타낸 값으로 하였다.

<71> (6) 열가소성 고분자의 밀도: JIS K6922-1, 2(에틸렌계 중합체, 에틸렌-초산비닐 공중합체), JIS K7112(폴리프로필렌)에 준거하여 측정하였다.

<72> (7) 열가소성 고분자의 MI: JIS K6922-2(에틸렌계 중합체), JIS K6924-2(에틸렌-초산비닐 공중합체), JIS K7210(폴리프로필렌)에 준거하여, 에틸렌계 중합체, 에틸렌-초산비닐 공중합체에 대해서는 시험 온도 190℃, 하중 2.16 kgf에서 측정하고, 폴리프로필렌에 대해서는 시험 온도 230℃, 하중 2.16 kgf에서 측정하였다.

<73> [이형제의 제조]

<74> 이하의 여러 가지 예에서 사용한 이형제의 제조 방법은 다음과 같다.

<75> <제조예 1>

<76> 에틸렌비닐알코올 공중합체(쿠라레이사제, 상품명 에발 E-171B), 에틸렌 구조 단위: 44 몰%, 중량 평균 분자량: 9.17×10^4) 100부를 톨루엔 1160부에 분산하고, 2 시간 환류하면서 환류 장치의 도중에서 수분을 분리 제거하였다. 그 후, 40℃까지 냉각하고, 디메틸설폭시드를 280부 첨가하며, 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비가 0.6 당량이 되도록 옥타데실이소시아네이트(호도가야화학공업사제, 상품명 「밀리오네트 0」) 269부를 교반하면서 적하하고, 120℃에서 4 시간 반응시켰다. 이 사이에 계중의 잔존 이소시아네이트기를 적외선 분광 광도계로 정량(2260 cm^{-1} 부근)하고, 그 잔존분이 소실한 시점을 갖고 종점으로 하였다.

<77> 반응 종료 후, 반응액에 280부의 물을 첨가하고, 반응액을 분액하였다. 톨루엔층인 반응액을 110℃에서 1 시간 공비 탈수한 후, 이 반응액을 30℃에서 가압 여과하였다. 얻어진 여과액을 3440부의 메탄올 중에 부어 백색 침전물을 석출시키고, 이것을 여과 분별 후, 메탄올로 세정하며, 원심 분리하여 건조 분쇄 하고, 목적인 이형제(A)(이하 「이형제(A-1)」로 한다.) 350부를 얻었다.

<78> 이 이형제(A-1)의 중량 평균 분자량은 1.41×10^5 로, 불순물[2] 및 불순물[3]의 합계 함량은 0.08 중량%, 이소시아네이트 부가량은 32 몰%, 2% 및 5% 중량 감소 온도는, 각각 263℃, 278℃였다.

<79> <제조예 2>

<80> 제조예 1에서 이용한 에틸렌-비닐알코올 공중합체 대신에, 에틸렌-비닐알코올 공중합체(쿠라레이사제, 상품명 「에발 E-151B」, 에틸렌 구조 단위: 44 몰%, 중량 평균 분자량: 1.23×10^5)를 이용한 것 이외는, 제조예 1과

마찬가지로 하여, 중량 평균 분자량이 1.59×10^5 로, 불순물[2] 및 불순물[3]의 합계 함량이 0.11 중량%, 이소시아네이트 부가량이 34 몰%, 2% 및 5% 중량 감소 온도가, 각각 265℃, 282℃인 이형제(A)(이하 「이형제(A-2)」라고 한다.)를 얻었다.

<81> <제조예 3>

<82> 에틸렌-비닐알코올 공중합체(쿠라레이사제, 상품명 「에발 E-151B」, 에틸렌 구조 단위: 44 몰%, 중량 평균 분자량: 1.23×10^5) 100부와 디옥틸산디부틸 주석 5부를 크실렌 413부에 분산하고, 140℃까지 승온하여, 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비가 1.1 당량이 되도록 옥타데실이소시아네이트 493부를 교반하면서 적하하며, 140℃에서 12 시간 반응시켰다.

<83> 반응 종료 후, 80℃까지 냉각하고, 여과 후 크실렌 1100부를 첨가하여 희석하며, 5650부의 아세톤 중에 부어 백색 침전물을 석출시키고, 아세톤으로 세정하면서 여과한 후에, 60℃에서 진공 건조하여 목적물(이하 「이형제(X-1)」이라고 칭한다.) 560부를 얻었다.

<84> 이 이형제(X-1)의 중량 평균 분자량은 2.14×10^5 로, 불순물[2] 및 불순물[3]의 합계 함량은 1.76 중량%, 이소시아네이트 부가량은 51 몰%, 2% 및 5% 중량 감소 온도는, 각각 242℃, 259℃였다.

<85> [실시에 및 비교예]

<86> <실시에 1>

<87> 제조예 1에서 얻은 이형제(A-1) 10부와 저밀도 폴리에틸렌(일본폴리에틸렌사제, 상품명 「노바테크LD LC720」, 밀도 0.922 g/cc, MI=9.4g/10 분)(이하, 「LDPE-1」이라고 적는다.) 100부를, 2축 혼련기(테크노벨사제 「KZW15」)를 사용하여, 수지 온도 160℃에서 용융 혼련하여 이형성 수지 펠릿을 얻었다. 이 이형성 수지 펠릿을, 직경이 15 mmφ인 압출기를 이용하여 수지 온도 260℃에서 T 다이로부터 폭 150 mm, 두께 50 μm로 필름형으로 용융 압출하였다. 한편, 압출라미네이트의 기재 조출부로부터, 미리 두께 50 μm의 저밀도 폴리에틸렌(일본폴리에틸렌사제, 상품명 「노바테크LD LC607」)(이하, 「LDPE-2」라고 적는다.)이 앵커 코트층을 통해 라미네이트된 천 기재를 조출하여, 상기 필름형으로 용융 압출한 이형성 수지와 천 기재를 압착물과 냉각물에 유도하여 압착라미네이트하고, 이형층/기재의 적층시트를 얻었다.

<88> <실시에 2>

<89> 실시예 1에 있어서, 이형제(A-1)의 사용량을 20부로 한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 이형층/기재의 적층시트를 얻었다.

<90> <실시에 3>

<91> 이형제(A)로서 제조예 2에서 얻은 이형제(A-2)를 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 이형층/기재의 적층시트를 얻었다.

<92> <실시에 4>

<93> 제조예 1에서 얻은 이형제(A-1) 10부와, LDPE-1을 90부 및 에틸렌-초산비닐 공중합체(일본폴리에틸렌사제, 상품명 「노바테크 EVA LV440」, 밀도 0.937 g/cc, MI=2.0 g/10 분)(이하, 「EVA」라고 적는다.) 10부를 실시예 1과 마찬가지로 하여 용융 혼련하여 이형성 수지 펠릿을 얻었다.

<94> 이 이형성 수지 펠릿을, 직경이 15 mmφ인 압출기를 이용하여 수지 온도 200℃에서 T 다이로부터 폭 150 mm의 필름형으로 용융 압출하고, 층 두께 50 μm의 단층의 이형성 필름을 얻었다.

<95> <실시에 5>

<96> 제조예 2에서 얻은 이형제(A-2) 2부와, 폴리프로필렌(일본폴리프로사제, 상품명 「노바테크PP FB3HAT」, 밀도 0.90 g/cc, MI=7.5 g/10 분)(이하, 「PP」라고 적는다.) 100부를, 2축 혼련기(테크노벨사제 「KZW15」)를 사용하여, 수지 온도 200℃에서 용융 혼련하여 이형성 수지 펠릿을 얻었다.

<97> 이 이형성 수지 펠릿을, 직경이 15 mmφ인 압출기를 이용하여 수지 온도 210℃에서 T 다이로부터 폭 150 mm의 필름형으로 용융 압출하고, 층 두께 50 μm의 단층의 이형성 필름을 얻었다.

<98> <실시에 6>

- <99> 실시예 1에서 얻어진 이형성 수지 펠릿과, 선형 저밀도 폴리에틸렌(일본폴리에틸렌사제, 상품명 「노바테크C6 SF8402」, 밀도 0.929 g/cc, MI=2.6 g/10 분)(이하, 「LLDPE」라고 적는다.)의 펠릿을, 수지 온도 200℃에서 2층 공압출 성형하여 얻어진 이형층/기재의 적층시트에, 중량 평균 분자량이 65만인 폴리이소부틸렌으로 이루어지는 고무계 점착제의 톨루엔 용액을 도포하고, 50℃에서 5 분간 건조하여 두께 15 μm 의 점착층을 갖는 3층 적층시트(이형층 두께 5 μm , 기재층 두께 35 μm , 점착층 두께 15 μm)를 얻었다.
- <100> <실시예 7>
- <101> 실시예 1에서 얻어진 적층시트의 이형층과 반대측의 면에, 천연 고무계 점착제를 두께 40 μm 가 되도록 80℃에서 캘린더 성형하여, 이형층/기재/점착층의 3층 적층시트를 얻었다.
- <102> <실시예 8>
- <103> 실시예 1에서 얻어진 이형성 수지 펠릿으로 이루어지는 이형층과, 저밀도 폴리에틸렌(일본폴리에틸렌사제, 상품명 「노바테크LD LF443」, 밀도 0.924 g/cc, MI=15 g/10 분)으로 이루어지는 기재층과, 스티렌·에틸렌프로필렌 공중합체·스티렌블록 공중합체(쿠라레이사제, 상품명 「셉톤2063」) 100부와 수소 첨가 테르펜계 점착부여제(야스하라케미컬사제, 상품명 「클리어론 P105」) 30부를 첨가한 혼합물로 이루어지는 점착층을, 수지 온도 200℃에서 3층 공압출 성형하여, 이형층/기재층/점착층 순으로 적층된 총 두께 70 μm (이형층 두께 5 μm , 기재층 두께 50 μm , 점착층 두께 15 μm)의 3층 적층시트를 얻었다.
- <104> <비교예 1>
- <105> 실시예 1에 있어서, 이형제(A-1)의 사용량을 30부로 한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 이형층/기재의 적층시트를 얻었다.
- <106> <비교예 2>
- <107> 실시예 1에서 이용한 이형제(A-1) 대신에, 제조예 3에서 얻은 이형제(X-1)를 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 이형층/기재의 적층시트를 얻었다.
- <108> <비교예 3>
- <109> 실시예 1에서 이용한 이형제(A-1) 대신에, 시판의 우레탄계 이형제(잇뽀샤유지공업사제, 상품명 「피로일 1010S」, 2% 및 5% 중량 감소 온도: 각각 100℃ 이하, 불순물[2] 및 불순물[3]의 합계 함량: 3.27 중량%)를 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 이형층/기재의 적층시트를 얻었다.
- <110> <비교예 4>
- <111> 실시예 1에서 이용한 이형제(A-1) 대신에, 시판의 우레탄계 이형제(아시오산업사제, 상품명 「아시오레진 RA-80」, 2% 및 5% 중량 감소 온도: 각각 254℃, 268℃, 불순물[2] 및 불순물[3]의 합계 함량: 0.59 중량%)를 이용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 이형층/기재의 적층시트를 얻었다.
- <112> <비교예 5>
- <113> LDPE-1을, 직경이 15 mm ϕ 인 압출기를 이용하여 수지 온도 260℃에서 T 다이로부터 폭 150 mm, 내측 두께 50 μm 에서 필름형으로 용융 압출하였다. 한편, 압출라미네이트의 기재 조출부로부터, 미리 두께 50 μm 의 LDPE-2가 앵커 코트층을 통해 라미네이트된 천 기재를 조출하고, 상기 필름형으로 용융 압출한 LDPE-1과 천 기재를 압착롤과 냉각롤에 유도하여 압착라미네이트하며, LDPE-1층/기재의 적층시트를 얻었다.
- <114> <비교예 6>
- <115> PP를, 직경이 15 mm ϕ 인 압출기를 이용하여 수지 온도 210℃에서 T 다이로부터 폭 150 mm의 필름형으로 용융 압출하고, 층 두께 50 μm 의 단층 성형 필름을 얻었다.
- <116> <비교예 7>
- <117> LDPE-1의 펠릿과, LLDPE의 펠릿을, 수지 온도 200℃에서 2층 공압출 성형하여 얻어진 LDPE-1층/기재의 적층시트에, 중량 평균 분자량이 65만인 폴리이소부틸렌으로 이루어지는 고무계 점착제의 톨루엔 용액을 도포하고, 50℃에서 5 분간 건조하여 두께 15 μm 의 점착층을 갖는 3층 적층시트(LDPE-1층 두께 5 μm , 기재층 두께 35 μm , 점착층 두께 15 μm)를 얻었다.

- <118> <비교예 8>
- <119> 비교예 5에서 얻어진 적층체의 LDPE-1층과 반대층의 면에, 천연 고무계 점착제를 두께 40 μm 가 되도록 80℃에서 캘린더 성형하여, LDPE-1층/기재/점착제층의 3층 적층시트를 얻었다.
- <120> 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 조성물 및, 성형체 필름 또는 적층시트에 대해서 이하의 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- <121> (1) 성형 가공성의 평가 방법
- <122> 상기 성형 가공에 있어서, 수지 조성물이 토출량 1.0 kg/시간에서 T 다이로부터 용융 압출될 때의 발연량을 육안으로 관찰하였다. 발연이 없는 것을 ○, T 다이의 일부로부터 줄기 모양으로 발생한 것을 △, T 다이 전체로부터 띠형으로 발생한 것을 ×로 하였다.
- <123> (2) 이형성능의 평가 방법 1
- <124> 실시예 1 내지 5, 비교예 1 내지 6에서 제조한 성형 필름 또는 적층시트를 폭 30 mm로 절단하고, 이것(기재를 갖는 적층시트에 있어서는, 기재와는 반대층의 면)에 폭 20 mm의 시판 점착테이프(닛토전공사제, 닛토 테이프 No.31B)를 무게 2 kg의 고무 롤러를 1회 왕복시켜 압착하였다. 실온에서 1 시간 방치 후, 인장 속도 300 mm/분으로 180° 방향으로 점착테이프를 떼는 데 요구되는 힘(5개 시료의 평균값)을 박리력으로서 측정하였다. 계속해서, 떼어 낸 점착테이프를, SUS430BA판에 무게 2 kg의 고무 롤러를 1회 왕복시켜 압착하고, 실온에서 1 시간 방치 후, 인장 속도 300 mm/분으로 180° 방향으로 점착테이프를 떼는 데 요구되는 힘(5개 시료의 평균값)을 점착력으로서 측정하였다.
- <125> (3) 이형 성능의 평가 방법 2
- <126> 실시예 6, 7, 8, 및 비교예 7, 8에서 제조한 3층 적층시트로부터, 폭 30 mm, 길이 150 mm로 시료를 잘라내어 점착면을 PET 필름에 접합시키고, 그 위에 추가로 꺼낸 다른 한 조각의 시료의 점착면을 더 접합시켜, 무게 2 kg의 고무 롤러를 1회 왕복시켜 압착하였다. 실온에서 1 시간 방치 후, 인장 속도 300 mm/분으로 180° 방향으로 점착테이프를 떼는 데 요구되는 힘(5개 시료의 평균값)을 박리력으로서 측정하였다. 계속해서, 떼어 낸 점착테이프를, SUS430BA판에 무게 2 kg의 고무 롤러를 1회 왕복시켜 압착하고, 실온에서 1 시간 방치 후, 인장 속도 300 mm/분으로 180° 방향으로 점착테이프를 떼는 데 요구되는 힘(5개 시료의 평균값)을 점착력으로서 측정하였다.

표 1a

			실시예							
			1	2	3	4	5	6	7	8
수 지 조 성 물 배 합 (부)	이형제(A)	(A-1)	10	20		10		10	10	10
		(A-2)			10		2			
	이형제 (X-1)									
	시판 우레탄계 이형제	1010S								
		RA-80								
	열가소성 고분자 (B)	LDPE-1	100	100	100	90		100	100	100
		EVA				10				
평 가 결 과	PP						100			
	성형 가공법		라미네이트	라미네이트	라미네이트	단층	단층	2층 공압출	라미네이트 ↓ 캘린더	3층 공압출
	성형 가공성		○	○	○	○	○	○	○	○
	박리력 (N/cm)		0.20	0.14	0.21	0.22	1.09	0.20	0.93	0.50
	점착력 (N/cm)		2.4	2.3	2.4	2.3	2.3	2.0	2.2	3.2

표 1b

<128>

			비교예							
			1	2	3	4	5	6	7	8
수 지 조 성 물 배 합 (부)	이형제 (A)	(A-1)	30							
		(A-2)								
	이형제 (X-1)			10						
	시판 우레탄계 이형제	1010S			10					
		RA-80				10				
	열가소성 고분자 (B)	LDPE-1	100	100	100	100	100		100	100
		EVA								
		PP						100		
성형 가공법			라미네 이트	라미네 이트	라미네 이트	라미네 이트	라미네 이트	단층	2층 공압출	라미네 이트 ↓ 칼렌더
평 가 결 과	성형 가공성		×	×	×	△	○	○	○	○
	박리력 (N/cm)		0.07	0.15	0.14	0.15	0.27	1.52	0.95	1.21
	점착력 (N/cm)		1.6	2.0	1.9	2.1	2.4	2.4	2.0	2.3

<129>

표 1로부터, 본 발명의 이형성 수지 조성물은, 압출 성형에 적합한 충분한 열안정성을 갖는 동시에, 이형성능, 접착된 점착층의 점착성능 유지성이 우수한 것을 알 수 있다.

<130>

본 발명을 특정한 형태를 이용하여 상세히 설명하였지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 여러 가지 변경이 가능한 것은 당업자에 명백하다.

<131>

또한, 본 출원은, 2006년 2월 2일부로 출원된 일본 특허 출원 2006-025992에 기초하고, 그 전체가 인용에 의해 인용된다.