

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 5월 1일 (01.05.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/065472 A1

- (51) 국제특허분류:
B32B 27/08 (2006.01) B32B 37/10 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/001291
- (22) 국제출원일: 2013년 2월 19일 (19.02.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0118496 2012년 10월 24일 (24.10.2012) KR
- (71) 출원인: 제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.) [KR/KR]; 730-030 경상북도 구미시 공단동 290번지, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 김영신 (KIM, Young-Sin); 437-711 경기도의 왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 박강열 (PARK, Kang-Yeol); 437-711 경기도의 왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 권영철 (KWON, Young-Chul); 437-711 경기도

의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 135-080 서울시 강남구 역삼동 823-16 13층, Seoul (KR).

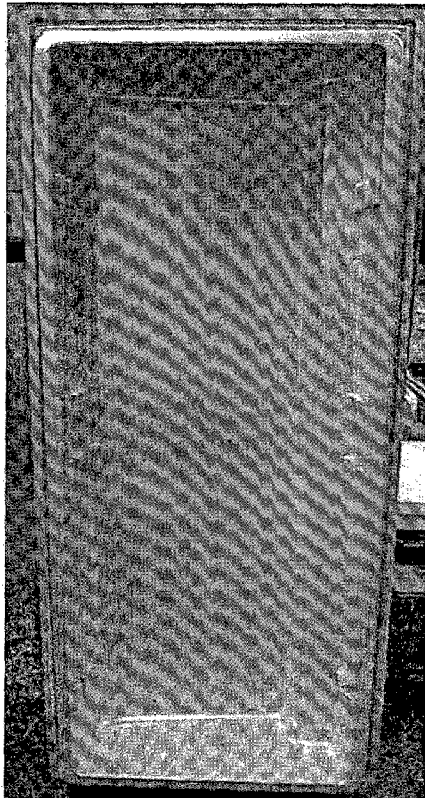
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LAMINATE SHEET, METHOD FOR PREPARING LAMINATE SHEET, MOLDED ARTICLE USING THE LAMINATE SHEET, AND METHOD FOR PREPARING MOLDED ARTICLE

(54) 발명의 명칭 : 라미네이트 시트, 라미네이트 시트의 제조 방법, 상기 라미네이트 시트를 이용한 성형품 및 성형품의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a laminate sheet, a method for preparing the laminate sheet, a molded article using the laminate sheet, and a method for preparing the molded article. The laminate sheet comprises: at least one substrate layer including a first thermoplastic resin; and at least one metallic resin layer which is positioned on either or both sides of the substrate layer and includes a second thermoplastic resin and metal-resin complex particles, wherein the first thermoplastic resin and the second thermoplastic resin are the same as or different from each other; each of the metal-resin complex particles has a metal deposition layer, a first coating layer positioned on one side of the metal deposition layer, and a second coating layer positioned on the other side of the metal deposition layer; and each of the first coating layer and the second coating layer respectively includes a thermoplastic resin.

(57) 요약서: 제 1 열가소성 수지를 포함하는 적어도 하나의 기재층; 및 상기 기재층의 일면 또는 양면에 위치하고, 제 2 열가소성 수지 및 금속-수지 복합 입자를 포함하는 적어도 하나의 메탈릭 수지층을 포함하고, 상기 제 1 열가소성 수지와 상기 제 2 열가소성 수지는 서로 동일하거나 상이하고, 상기 금속-수지 복합 입자는 금속 증착층, 상기 금속 증착층의 일면에 위치하는 제 1 코팅층, 그리고 상기 금속 증착층의 다른 일면에 위치하는 제 2 코팅층을 포함하고, 상기 제 1 코팅층 및 상기 제 2 코팅층은 각각 열경화성 수지를 포함하는 라미네이트 시트 및 상기 라미네이트 시트의 제조 방법, 상기 라미네이트 시트를 이용한 성형품 및 상기 성형품의 제조 방법에 관한 것이다.



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】**【발명의 명칭】**

라미네이트 시트, 라미네이트 시트의 제조 방법, 상기 라미네이트 시트를 이용한 성형품 및 성형품의 제조 방법

【기술분야】

- <1> 라미네이트 시트, 상기 라미네이트 시트의 제조 방법, 상기 라미네이트 시트를 이용한 성형품 및 상기 성형품의 제조 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

- <2> 최근 전기전자 부품, 자동차 부품 등에 있어서 다양한 색채가 구현된 플라스틱 외장 제품들이 인기를 끌고 있으며, 아울러 보다 고급적인 질감을 느낄 수 있는 플라스틱 외장 제품들의 출시가 증대되고 있다.
- <3> 이러한 플라스틱 외장 제품들은 주로 플라스틱 수지에 금속 입자 등을 첨가하여 제품 외관에 금속 질감을 나타내고 있다. 이는 일본 공개특허 제2001-262003호, 제2007-137963호 등에 제시되어 있다.
- <4> 일본 공개특허 제2001-262003호에서는 비늘 모양의 금속 미립자를 사용한 발명을 개시하고 있으며, 일본 공개특허 제2007-137963호에서는 유리 섬유와 금속 입자를 사용한 수지 조성물을 개시하고 있다.
- <5> 플라스틱 수지에 금속 입자 등을 첨가한 기존의 제품은 단지 수지에 금속을 배합한 느낌은 줄 수 있으나 금속 질감을 나타내는 도장(painting) 제품과의 괴리는 피할 수 없었고, 도장 제품을 대체할만한 무도장 제품으로 기능하기에는 역부족이었다.

【발명의 상세한 설명】**【기술적 과제】**

- <6> 도장(painting)을 하지 않고도 도장 성형품에 근접한 금속 질감을 구현하고, 우수한 휘도를 나타내는 라미네이트 시트, 라미네이트 시트의 제조 방법, 상기 라미네이트 시트를 이용한 성형품 및 그 성형품의 제조 방법을 제공한다.

【기술적 해결방법】

- <7> 본 발명의 일 구현예에서는 라미네이트 시트를 제공한다. 상기 라미네이트 시트는 제1 열가소성 수지를 포함하는 적어도 하나의 기재층; 및 상기 기재층의 일면 또는 양면에 위치하고, 제2 열가소성 수지 및 금속-수지 복합 입자를 포함하는 적어도 하나의 메탈릭 수지층을 포함하고, 상기 제1 열가소성 수지와 상기 제2 열가소성 수지는 서로 동일하거나 상이하고, 상기 금속-수지 복합 입자는 금속 증착층, 상기 금속 증착층의 일면에 위치하는 제1 코팅층, 그리고 상기 금속 증착층의 다른

일면에 위치하는 제2 코팅층을 포함하고, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 열경화성 수지를 포함한다.

- <8> 상기 금속 증착층은 알루미늄 증착층일 수 있다.
- <9> 상기 금속 증착층의 두께는 0.01 내지 1.0 μm 일 수 있다.
- <10> 상기 열경화성 수지는 페놀 수지, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 우레탄 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 실리콘 수지, 비닐에스테르 수지 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- <11> 상기 열경화성 수지의 굴절율은 1.45 내지 1.55일 수 있다.
- <12> 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층은 투명 또는 반투명할 수 있다.
- <13> 상기 금속-수지 복합 입자는 열가소성 수지층을 더 포함하고, 상기 열가소성 수지층은 상기 제1 코팅층의 외부면, 그리고 상기 제2 코팅층의 외부면에서 선택되는 적어도 하나에 위치할 수 있다.
- <14> 상기 금속-수지 복합 입자의 두께는 1.01 내지 100 μm 일 수 있다.
- <15> 상기 금속-수지 복합 입자의 평균 입경은 2 내지 2,000 μm 일 수 있다.
- <16> 상기 금속-수지 복합 입자의 함량은 상기 제2 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 0.5 내지 5.0 중량부일 수 있다.
- <17> 상기 제1 열가소성 수지 및 상기 제2 열가소성 수지는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 수지, 스티렌계 중합체, 폴리올레핀 수지 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- <18> 상기 제2 열가소성 수지의 굴절율은 1.45 내지 1.55일 수 있다.
- <19> 상기 제2 열가소성 수지는 투명 또는 반투명할 수 있다.
- <20> 상기 라미네이트 시트는 스킨층을 더 포함하고, 상기 스킨층은 제3 열가소성 수지를 포함하고, 투명 또는 반투명하며, 상기 메탈릭 수지층의 외부면에 위치하는 것일 수 있다.
- <21> 본 발명의 다른 일 구현예에서는 라미네이트 시트의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은 적어도 하나의 기재층 형성용 조성물과 적어도 하나의 메탈릭 수지층 형성용 조성물을 공압출하는 단계를 포함한다. 상기 기재층 형성용 조성물은 제1 열가소성 수지를 포함하고, 상기 메탈릭 수지층 형성용 조성물은 제2 열가소성 수지 및 금속-수지 복합 입자를 포함하고, 상기 제1 열가소성 수지와 상기 제2 열가소성 수지는 서로 동일하거나 상이하고, 상기 금속-수지 복합 입자는 금속 증착층, 상기 금속 증착층의 일면에 위치하는 제1 코팅층, 그리고 상기 금속 증착층의 다른 일면에 위치하는 제2 코팅층을 포함하고, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅

층은 각각 열경화성 수지를 포함한다.

- <22> 상기 금속 증착층은 알루미늄 증착층일 수 있다.
- <23> 상기 열경화성 수지는 페놀 수지, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스터 수지, 우레탄 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 실리콘 수지, 비닐에스테르 수지 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- <24> 상기 금속-수지 복합 입자의 함량은 상기 제2 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 0.5 내지 5.0 중량부일 수 있다.
- <25> 상기 제1 열가소성 수지 및 제2 열가소성 수지는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 수지, 폴리스티렌 수지, 스티렌계 중합체, 폴리올레핀 수지 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- <26> 상기 공압출하는 단계는 상기 적어도 하나의 기재층 형성용 조성물 및 상기 적어도 하나의 메탈릭 수지층 형성용 조성물과, 적어도 하나의 스킨층 형성용 조성물을 함께 공압출하는 것이고, 상기 스킨층 형성용 조성물은 제3 열가소성 수지를 포함하고 투명 또는 반투명하며 제조된 라미네이트 시트에서 상기 스킨층은 상기 메탈릭 수지층의 외부면에 위치하는 것일 수 있다.
- <27> 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 라미네이트 시트를 이용하여 제조된 성형품을 제공한다.
- <28> 상기 성형품은 상기 라미네이트 시트를 진공 성형하여 제조될 수 있다.
- <29> 상기 성형품은 냉장고 내상일 수 있다.
- <30> 상기 성형품의 플롭 인덱스(flop index)는 11 내지 25이고, 상기 성형품의 스파클 강도(sparkle intensity)는 8 내지 20이고, 상기 성형품의 60° 각도에서의 광택(gloss level)을 기준으로 측정한 휘도는 70 내지 100%일 수 있다.
- <31> 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 상기 제조 방법에 따라 제조된 라미네이트 시트를 진공 성형하여 성형품을 제조하는 단계를 포함하는 성형품의 제조 방법을 제공한다.

【유리한 효과】

- <32> 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 라미네이트 시트, 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 라미네이트 시트, 본 발명의 다른 일 구현예에 따라 제조된 성형품 및 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 성형품은 도장을 하지 않고도 도장 성형품에 근접한 금속 질감을 구현하고, 우수한 휘도를 나타낸다.

【도면의 간단한 설명】

- <33> 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 금속-수지 복합 입자의 측면을 촬영한 주

사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)사진이다.

<34> 도 2는 본 발명의 금속 입자감을 측정하는 방법을 나타낸 개략도이다.

<35> 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 성형품의 사진이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

<36> 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

<37> 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "(메타)아크릴레이트"는 "아크릴레이트"와 "메타크릴레이트" 둘 다 가능함을 의미한다. 또한 "(메타)아크릴산 알킬 에스테르"는 "아크릴산 알킬 에스테르"와 "메타크릴산 알킬 에스테르" 둘 다 가능함을 의미하며, "(메타)아크릴산 에스테르"는 "아크릴산 에스테르"와 "메타크릴산 에스테르" 둘 다 가능함을 의미한다.

<38> 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "공중합"이란 블록 공중합, 랜덤 공중합, 그래프트 공중합 또는 교호 공중합을 의미할 수 있고, "공중합체"란 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체 또는 교호 공중합체를 의미할 수 있다.

<39> 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 평균 입경 및 두께는 성형품의 일부를 채취한 후 단면을 주사전자현미경(SEM, Hitachi社 S4800)으로 분석하여 SEM 이미지 내에 존재하는 50개 이상의 입자들을 대상으로 입경 및 두께를 측정한 후 각각 상위 10%와 하위 10%에 해당하는 입자들을 제외한 나머지 입자들의 입경 및 두께의 산술 평균을 구하여 평균 입경 및 두께를 각각 산정한 것이다.

<40> 본 발명의 일 구현예에서는 제1 열가소성 수지를 포함하는 적어도 하나의 기재층; 및 상기 기재층의 일면 또는 양면에 위치하고, 제2 열가소성 수지 및 금속-수지 복합 입자를 포함하는 적어도 하나의 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트를 제공한다. 상기 제1 열가소성 수지와 상기 제2 열가소성 수지는 서로 동일하거나 상이하고, 상기 금속-수지 복합 입자는 금속 증착층(103), 상기 금속 증착층의 일면에 위치하는 제1 코팅층(101), 그리고 상기 금속 증착층의 다른 일면에 위치하는 제2 코팅층(102)을 포함하고, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 열경화성 수지를 포함한다.

<41> 상기 라미네이트 시트는 공압출되어 제조된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 라미네이트 시트는 적어도 하나의 기재층 형성용 조성물과 적어도 하나의 메탈릭 수지층 형성용 조성물을 공압출하여 제조된 것일 수 있다.

<42> 상기 라미네이트 시트가 공압출되어 제조될 경우, 사출성형 시 발생할 수 있는 플로우 마크 및 웰드 라인 문제가 전혀 발생하지 않기 때문에, 상기 라미네이트

시트의 외관 특성이 현저히 개선된다.

<43> 상기 라미네이트 시트는 2층 이상의 다층 구조일 수 있다.

<44> 상기 기재층은 단일층일 수 있고, 또는 2층 이상의 다층일 수 있다.

<45> 본 발명의 다른 일 구현예에서는 상기 라미네이트 시트를 이용하여 제조된 성형품을 제공한다.

<46> 제1 열가소성 수지

<47> 상기 제1 열가소성 수지는 본 발명이 속하는 기술분야에서 일반적으로 사용되는 열가소성 수지라면 제한 없이 사용될 수 있다.

<48> 상기 제1 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 수지, 스티렌계 중합체, 폴리올레핀 수지 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

<49> 상기 제1 열가소성 수지는 투명(transparent), 반투명(translucent), 또는 불투명(opaque)할 수 있다.

<50> 상기 제1 열가소성 수지는 상기 라미네이트 시트의 내충격성, 내열성, 굴곡특성, 인장특성 등의 기본 물성에 영향을 줄 수 있다.

<51> 상기 폴리카보네이트 수지는 디페놀류와 포스젠, 할로젠 포르메이트, 탄산 에스테르 또는 이들의 조합과 반응시켜 제조될 수 있다.

<52> 상기 디페놀류의 구체적인 예로는, 히드로퀴논, 레조시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판('비스페놀-A'라고도 함), 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)숏사이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 비스(4-히드록시페닐)에테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서 좋게는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판 또는 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산을 사용할 수 있으며, 더 좋게는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.

<53> 상기 폴리카보네이트 수지는 중량평균 분자량이 10,000 내지 200,000g/mol인 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 15,000 내지 80,000g/mol인 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<54> 상기 폴리카보네이트 수지는 2종 이상의 디페놀류로부터 제조된 공중합체의 혼합물일 수도 있다. 또한 상기 폴리카보네이트 수지는 선형 폴리카보네이트 수지, 분지형(branched) 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르카보네이트 공중합체 수

지 등을 사용할 수 있다.

- <55> 상기 선형 폴리카보네이트 수지로는 비스페놀-A계 폴리카보네이트 수지 등을 들 수 있다. 상기 분지형 폴리카보네이트 수지로는 트리멜리틱 무수물, 트리멜리틱산 등과 같은 다관능성 방향족 화합물을 디페놀류 및 카보네이트와 반응시켜 제조한 것을 들 수 있다. 상기 다관능성 방향족 화합물은 분지형 폴리카보네이트 수지 총량에 대하여 0.05 내지 2.0 몰%로 포함될 수 있다. 상기 폴리에스테르카보네이트 공중합체 수지로는 이관능성 카르복실산을 디페놀류 및 카보네이트와 반응시켜 제조한 것을 들 수 있다. 이때 상기 카보네이트로는 디페닐카보네이트 등과 같은 디아릴카보네이트, 에틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있다.
- <56> 상기 고무 변성 비닐계 공중합체 수지는 비닐계 중합체 5 내지 95 중량% 및 고무질 중합체 5 내지 95 중량%를 포함한다.
- <57> 상기 고무질 중합체는 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원 공중합체(EPDM) 고무, 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- <58> 상기 비닐계 중합체는 방향족 비닐 단량체, 아크릴계 단량체, 헥테로 고리 단량체 또는 이들의 조합의 제1 비닐계 단량체 50 내지 95 중량%; 및 불포화 니트릴 단량체, 아크릴계 단량체, 헥테로 고리 단량체 또는 이들의 조합의 제2 비닐계 단량체 5 내지 50 중량%로 이루어진 중합체를 사용할 수 있다.
- <59> 상기 방향족 비닐 단량체로는 스티렌, C1 내지 C10의 알킬 치환 스티렌, 할로젠 치환 스티렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 구체적인 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌, α-메틸 스티렌 등을 들 수 있다.
- <60> 상기 아크릴계 단량체로는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르, (메타)아크릴산 에스테르 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 C1 내지 C10의 알킬을 의미한다. 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르의 구체적인 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 좋게는 메틸(메타)아크릴레이트가 사용될 수 있다. 또한 상기 (메타)아크릴산 에스테르의 구체적인 예로는 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- <61> 상기 헥테로 고리 단량체로는 무수말레인산, 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다.
- <62> 상기 불포화 니트릴 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴

로니트릴 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다.

- <63> 상기 고무 변성 비닐계 공중합체 수지 제조시 고무질 중합체 입자의 평균 입경은 수지의 내충격성 및 이를 이용한 성형물의 표면 특성을 향상시키기 위하여 0.1 내지 1.0 μm 일 수 있으며, 상기 고무질 중합체 입자의 평균 입경이 0.1 내지 1.0 μm 인 경우 우수한 충격강도를 확보할 수 있다.
- <64> 상기 고무 변성 비닐계 공중합체 수지는 단독 또는 이들의 2종 이상의 혼합물 형태로도 사용될 수 있다.
- <65> 상기 고무 변성 비닐계 공중합체 수지의 구체적인 예로는 부타디엔 고무, 아크릴 고무 또는 스티렌/부타디엔 고무에 스티렌, 아크릴로니트릴 및 선택적으로 메틸(메타)아크릴레이트가 그래프트 공중합된 형태의 공중합체를 포함하는 수지를 들 수 있다.
- <66> 상기 고무 변성 비닐계 공중합체 수지의 다른 구체적인 예로는 부타디엔 고무, 아크릴 고무 또는 스티렌/부타디엔 고무에 메틸(메타)아크릴레이트가 그래프트 공중합된 형태의 공중합체를 포함하는 수지를 들 수 있다.
- <67> 상기 고무 변성 비닐계 공중합체 수지를 제조하는 방법은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 이미 잘 알려져 있는 것으로서, 유화중합, 현탁중합, 용액중합 또는 괴상중합 중 어느 방법이나 사용할 수 있다.
- <68> 상기 폴리에스테르 수지는 방향족 폴리에스테르 수지로서, 테레프탈산 또는 테레프탈산 알킬 에스테르와 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 글리콜 성분으로부터 용융 중합에 의하여 축중합된 수지를 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 C1 내지 C10 알킬을 의미한다.
- <69> 상기 방향족 폴리에스테르 수지의 구체적인 예로는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리헥사메틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리시클로헥산 디메틸렌 테레프탈레이트 수지, 또는 이들 수지에 일부 다른 모노머를 혼합하여 비결정성으로 개질한 폴리에스테르 수지를 사용할 수 있으며, 이들 중에서 좋게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지 및 비결정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 사용할 수 있으며, 더 좋게는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 사용할 수 있다.
- <70> 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지는 에틸렌글리콜 단량체와 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트 단량체를 직접 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응을 하여 축중합된 중합체이다.
- <71> 또한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지의 충격강도를 높이기 위하여 상기 폴리

에틸렌 테레프탈레이트 수지를 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리프로필렌글리콜(PPG), 저분자량 지방족 폴리에스테르 또는 지방족 폴리아미드로 공중합하거나 충격 향상 성분을 블렌딩한 변성 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지로의 형태로 사용할 수도 있다.

<72> 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트 수지는 알킬(메타)아크릴레이트를 포함하는 원료 단량체를 현탁중합법, 괴상중합법, 유화중합법 등의 공지의 중합법에 의해 중합하여 수득될 수 있다.

<73> 상기 알킬(메타)아크릴레이트는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기를 가지는 것으로서, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

<74> 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 중량평균 분자량이 10,000 내지 200,000g/mol의 범위를 가질 수 있으며, 구체적으로는 15,000 내지 150,000g/mol의 범위를 가질 수 있다. 폴리알킬(메타)아크릴레이트의 중량평균 분자량이 상기 범위인 경우 내가수분해성, 내스크래치성, 가공성 등이 우수하다.

<75> 상기 스티렌계 중합체는 스티렌계 단량체 20 내지 100 중량%; 및 아크릴계 단량체, 헤테로 고리 단량체, 불포화 니트릴 단량체 또는 이들의 조합의 비닐계 단량체 0 내지 80 중량%로 이루어진 중합체를 사용할 수 있다. 또한, 상기 스티렌계 중합체는, 예를 들면, 고무강화 폴리스티렌 수지(HIPS)와 같은 고무변성 스티렌계 중합체를 사용할 수 있다.

<76> 상기 스티렌계 단량체로는 스티렌, C1 내지 C10의 알킬 치환 스티렌, 할로겐 치환 스티렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 구체적인 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌, α-메틸 스티렌 등을 들 수 있다.

<77> 상기 아크릴계 단량체로는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르, (메타)아크릴산 에스테르 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 C1 내지 C10의 알킬을 의미한다. 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르의 구체적인 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 좋게는 메틸(메타)아크릴레이트가 사용될 수 있다. 또한 상기 (메타)아크릴산 에스테르의 구체적인 예로는 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

<78> 상기 헤테로 고리 단량체로는 무수말레인산, 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다.

- <79> 상기 불포화 니트릴 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다.
- <80> 상기 스티렌계 중합체의 구체적인 예로는 스티렌계 단량체 및 불포화 니트릴 단량체의 공중합체, 스티렌계 단량체 및 아크릴계 단량체의 공중합체, 스티렌계 단량체, 불포화 니트릴 단량체 및 아크릴계 단량체의 공중합체, 스티렌계 단량체로 중합된 스티렌계 단독 중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- <81> 상기 스티렌계 중합체는 중량평균 분자량이 40,000 내지 500,000g/mol 인 것을 사용할 수 있다.
- <82> 상기 스티렌계 중합체는 유화중합법, 현탁중합법, 용액중합법, 괴상중합법 등을 이용하여 제조될 수 있다.
- <83> 상기 폴리에틸렌 수지는 폴리에틸렌 수지 (PE), 폴리프로필렌 수지 (PP) 또는 이들의 공중합 형태의 수지 등을 사용할 수 있다.
- <84> 상기 열가소성 수지는 2종 이상 혼합된 엘로이(alloy) 형태로도 사용될 수 있다.
- <85>
- <86> 금속-수지 복합 입자
- <87> 상기 금속-수지 복합 입자는 높은 평활도를 갖는 금속 증착층을 포함함으로써 높은 휘도와 우수한 금속 질감을 구현할 수 있다. 이러한 금속-수지 복합 입자가 포함된 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 도장을 하지 않고도 도장을 한 것과 유사한 정도의 금속 질감 및 휘도를 나타낼 수 있다.
- <88> 상기 금속 증착층은 알루미늄 증착층일 수 있다. 이 경우, 우수한 금속 질감을 나타낼 수 있고, 또한 실버(silver) 광택과 유사한 금속 질감을 나타낼 수 있다.
- <89> 상기 금속 증착층의 두께는 0.01 내지 1.0 μ m, 구체적으로 0.01 내지 0.9 μ m, 0.01 내지 0.8 μ m, 0.01 내지 0.7 μ m, 0.01 내지 0.6 μ m, 0.01 내지 0.5 μ m, 0.05 내지 1.0 μ m, 0.1 내지 1.0 μ m, 0.2 내지 1.0 μ m, 0.3 내지 1.0 μ m, 0.4 내지 1.0 μ m일 수 있다.
- <90> 상기 금속 증착층의 두께는 금속 호일(foil) 등을 분쇄하여 제조한 금속 입자 등 일반적인 금속 입자의 두께에 비하여 매우 얇을 수 있다.
- <91> 상기 금속 증착층이 상기 두께 범위를 만족하는 경우, 상기 금속 증착층을 포함하는 금속-수지 복합 입자는 매우 우수한 평활도를 나타낸다. 이러한 금속-수지

복합 입자가 포함된 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장을 한 것과 유사한 정도의 금속 질감을 나타내고, 휘도가 매우 우수하다.

<92> 상기 금속-수지 복합 입자는 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층을 포함함으로써 이를 포함하는 메탈릭 수지층 내 골고루 분산될 수 있다.

<93> 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 열경화성 수지를 포함한다. 이 경우, 상기 금속-수지 복합 입자가 상기 제2 열가소성 수지와 높은 가공온도에서 용융/혼련되었을 때, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 용융되지 않고, 분리되지 않으며 제2 열가소성 수지와 화학반응을 일으키지 않는다. 따라서 상기 금속-수지 복합 입자는 높은 가공온도에서도 변성되지 않고 형태 및 물성을 그대로 유지할 수 있다.

<94> 상기 열경화성 수지는 페놀 수지, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 우레탄 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 실리콘 수지, 비닐에스테르 수지 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

<95> 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층 중 적어도 하나는 첨가제를 더 포함하고, 상기 첨가제는 폴리비닐부틸알(polyvinyl butyral; PVB)을 포함할 수 있다.

<96> 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층 중 적어도 하나가 상기 첨가제를 더 포함하는 경우, 상기 금속 증착층과 제1 코팅층, 또는 상기 금속 증착층과 제2 코팅층의 접착력이 향상된다. 또한, 상기 제1 코팅층, 또는 상기 제2 코팅층의 투명도가 개선되며, 금속-수지 복합 입자의 휘도 등의 물성이 개선된다. 더욱이, 이러한 금속-수지 복합 입자가 포함된 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 휘도가 매우 우수하며 라미네이트 시트의 메탈릭 수지층 내에서 금속-수지 복합 입자의 분산도가 우수하다.

<97> 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층에 포함된 열경화성 수지의 굴절율은 1.45 내지 1.55일 수 있다.

<98> 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층에 포함된 열경화성 수지의 굴절율이 상기 범위를 만족할 경우, 이러한 금속-수지 복합 입자가 포함된 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 금속 질감이 우수하고 휘도가 매우 우수하다.

<99> 특히, 상기 제1 코팅층에 포함된 열경화성 수지, 제2 코팅층에 포함된 열경화성 수지, 및 제2 열가소성 수지의 굴절율이 서로 유사할 경우, 상기 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장을 한 것과 유사한 정도의 금속 질감을 나타내고, 휘도가 매우 우수하다.

- <100> 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층의 두께는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 0.5 내지 10 μ m일 수 있다. 구체적으로, 0.5 내지 9 μ m, 0.5 내지 8 μ m, 0.5 내지 7 μ m, 0.5 내지 6 μ m, 0.5 내지 5 μ m, 1 내지 10 μ m, 2 내지 10 μ m, 3 내지 10 μ m, 4 내지 10 μ m일 수 있다.
- <101> 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 상기 금속-수지 복합 입자는 매우 우수한 평활도를 나타낸다. 이러한 금속-수지 복합 입자가 포함된 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장을 한 것과 유사한 정도의 금속 질감을 나타내고, 휘도가 매우 우수하다.
- <102> 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층은 투명 또는 반투명할 수 있다. 즉, 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층의 헤이즈(haze)는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 0.5 내지 40%일 수 있다. 구체적으로, 0.5 내지 35%, 0.5 내지 30%, 0.5 내지 25%, 0.5 내지 20%, 0.5 내지 15%일 수 있다.
- <103> 상기 투명(transparent)의 의미는 입사하는 빛을 거의 모두 투과한다는 것을 의미하고, 반투명(translucent)의 의미는 빛을 일부 투과한다는 것을 의미한다.
- <104> 상기 헤이즈는 탁도 또는 흐림도를 의미한다.
- <105> 본원 발명에서 헤이즈는 하기 계산식 1을 통하여 계산될 수 있다.
- <106> [계산식 1]
- <107> 헤이즈 (%) = {확산광/(확산 투과광 + 평행 투과광)} X 100
- <108> 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층이 투명 또는 반투명할 경우, 즉 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층의 헤이즈가 상기 범위를 만족할 경우, 상기 금속-수지 복합 입자는 높은 휘도와 우수한 금속 질감을 구현할 수 있다. 이러한 금속-수지 복합 입자가 포함된 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트 및 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장을 한 것과 유사한 정도의 금속 질감 및 휘도를 나타낸다.
- <109> 상기 금속-수지 복합 입자는 다층 구조일 수 있다.
- <110> 상기 금속-수지 복합 입자는 샌드위치 라미네이트(sandwich laminate) 구조일 수 있다.
- <111> 상기 금속-수지 복합 입자는 3층 이상의 다층 구조일 수 있다.
- <112> 상기 금속-수지 복합 입자는 적어도 하나의 열가소성 수지층을 더 포함할 수 있다.
- <113> 상기 열가소성 수지층은 상기 제1 코팅층의 외부면, 그리고 상기 제2 코팅층의 외부면에서 선택되는 적어도 하나에 위치할 수 있다.
- <114> 상기 금속-수지 복합 입자가 상기 열가소성 수지층을 더 포함하는 경우, 상기

제1 코팅층 및/또는 상기 제2 코팅층의 두께를 더욱 균일하게 할 수 있고, 상기 금속 증착층의 평활도를 더욱 높일 수 있어 상기 금속-수지 복합 입자는 매우 우수한 평활도를 나타낼 수 있다.

<115> 상기 열가소성 수지층은 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 수지, 스티렌계 중합체, 폴리오레핀 수지 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

<116> 상기 열가소성 수지층은 상기 제1 코팅층과 상이한 물질을 포함할 수 있다. 또한 상기 열가소성 수지층은 상기 제2 코팅층과 상이한 물질을 포함할 수 있다.

<117> 상기 금속-수지 복합 입자의 두께는 1.01 내지 100 μm 일 수 있다. 구체적으로, 1.01 내지 90 μm , 1.01 내지 80 μm , 1.01 내지 70 μm , 1.01 내지 60 μm , 1.01 내지 50 μm , 2.0 내지 100 μm , 3.0 내지 100 μm , 4.0 내지 100 μm , 5.0 내지 100 μm , 10 내지 100 μm , 20 내지 100 μm , 30 내지 100 μm , 40 내지 100 μm 일 수 있다.

<118> 상기 금속-수지 복합 입자의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 상기 금속-수지 복합 입자는 높은 휘도와 우수한 금속 질감을 구현할 수 있다. 이러한 금속-수지 복합 입자가 포함된 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장을 한 것과 유사한 정도의 금속 질감을 나타내고, 휘도가 매우 우수하다.

<119> 상기 금속-수지 복합 입자의 평균 입경은 2 내지 2,000 μm 일 수 있다. 구체적으로, 2 내지 1,500 μm , 2 내지 1,000 μm , 2 내지 900 μm , 2 내지 800 μm , 2 내지 700 μm , 2 내지 600 μm , 2 내지 500 μm , 10 내지 1,000 μm , 20 내지 1,000 μm , 30 내지 1,000 μm , 40 내지 1,000 μm , 50 내지 1,000 μm 일 수 있다.

<120> 상기 금속-수지 복합 입자의 평균 입경이 상기 범위를 만족할 경우, 상기 금속-수지 복합 입자는 높은 휘도와 우수한 금속 질감을 구현할 수 있다. 이러한 금속-수지 복합 입자가 포함된 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장을 한 것과 유사한 정도의 금속 질감을 나타내고, 휘도가 매우 우수하다.

<121> 또한 상기 금속-수지 복합 입자의 평균 입경이 상기 범위를 만족할 경우, 상기 금속-수지 복합 입자는 라미네이트 시트의 메탈릭 수지층 내에 고르게 분산됨으로써 성형품의 금속 질감 및 휘도가 향상된다.

<122> 상기 금속-수지 복합 입자의 함량은 상기 제2 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 0.5 내지 5.0 중량부일 수 있다.

<123> 구체적으로, 0.5 내지 4.5 중량부, 0.5 내지 4.0 중량부, 0.5 내지 3.5 중량부, 0.5 내지 3.0 중량부, 0.5 내지 2.5 중량부, 1.0 내지 5.0 중량부, 1.5 내지

5.0 중량부, 2.0 내지 5.0 중량부, 2.5 내지 5.0 중량부일 수 있다.

- <124> 상기 금속-수지 복합 입자의 평균 입경이 상기 범위를 만족할 경우, 이러한 금속-수지 복합 입자가 포함된 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장을 한 것과 유사한 정도의 금속 질감을 나타내고, 휘도가 매우 우수하다.
- <125> 상기 금속-수지 복합 입자는 메탈릭 수지층 내 균일하게 분산되어 있을 수 있다.
- <126> 일반적으로 금속 입자는 열가소성 수지에 비해 밀도가 높기 때문에, 금속 입자를 포함하는 수지 조성물을 성형품으로 성형할 경우 금속 입자는 성형품의 단면을 기준으로 볼 때 센터층에 집중적으로 분포하게 된다. 이에, 열가소성 수지에 금속 입자를 첨가한 기존의 수지 조성물을 이용한 성형품의 경우, 금속 입자는 성형품의 센터층에만 집중적으로 분포되어 있다. 이 경우 성형품의 금속 질감 및 휘도가 우수하지 않으며, 외관상 도장 제품과 괴리가 생긴다.
- <127> 반면 본 발명의 일 구현예에 따른 라미네이트 시트의 경우, 금속-수지 복합 입자는 메탈릭 수지층의 센터층에만 집중적으로 분포되어 있지 않고, 메탈릭 수지층 내 골고루 분산되어 있을 수 있다.
- <128> 한편 상기 금속-수지 복합 입자는 구체적으로, 제1 코팅층을 기재로 하여 금속을 증착시켜 상기 제1 코팅층의 일면에 금속 증착층을 형성하고, 상기 금속 증착층의 외부면에 제2 코팅층을 형성시키는 방법으로 제조될 수 있다.
- <129> 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층은 각각 열경화성 수지 조성물을 도포한 후 열경화 또는 UV경화 등 일반적인 경화 방법에 의해 형성될 수 있다.
- <130> 상기 금속을 증착시키는 방법은 일반적인 증착법이 제한 없이 사용될 수 있으며, 구체적으로 스퍼터링 (Sputtering), 전자빔증착법 (E-beam evaporation), 열증착법 (Thermal evaporation), 레이저분자빔증착법 (L-MBE, Laser Molecular Beam Epitaxy), 펄스레이저증착법 (PLD, Pulsed Laser Deposition), 유기금속화학증착법 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD), 수소기상증착법 (Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE) 등을 사용할 수 있다.
- <131> 상기 금속-수지 복합 입자를 제조하는 다른 방법으로는, 열가소성 수지층의 일면에 제1 코팅층을 형성시키고, 금속을 증착시켜 금속 증착층을 형성시킨 후, 금속 증착층의 외부면에 제2 코팅층을 형성시키는 방법이 가능하다. 또한, 상기 제1 코팅층, 금속 증착층 및 제2 코팅층이 형성된 열가소성 수지층의 다른 일면에 제3 코팅층을 형성시키고, 금속 증착층을 형성시킨 후 금속 증착층의 외부면에 제4 코팅층을 형성시키는 방법도 가능하다.

<132> 상기 금속-수지 복합 입자는 상기 제조 방법들을 단독 또는 혼합 적용하여 제조할 수 있으며, 1회 이상 반복 적용하여 다층의 금속-수지 복합 입자를 제조할 수도 있다.

<133>

<134> 제2 열가소성 수지

<135> 상기 제2 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 수지, 스티렌계 중합체, 폴리올레핀 수지 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

<136> 상기 제2 열가소성 수지의 굴절율은 1.45 내지 1.55일 수 있다.

<137> 상기 제2 열가소성 수지의 굴절율이 상기 범위를 만족할 경우, 상기 제2 열가소성 수지가 포함된 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 금속 질감이 우수하고 휘도가 매우 우수하다.

<138> 특히, 상기 제 1 코팅층, 제2 코팅층, 및 제2 열가소성 수지의 굴절율이 서로 유사할 경우, 상기 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장을 한 것과 유사한 정도의 금속 질감을 나타내고, 휘도가 매우 우수하다.

<139> 상기 제2 열가소성 수지는 투명 또는 반투명할 수 있다. 즉, 상기 제2 열가소성 수지의 헤이즈는 0.5 내지 40%일 수 있다. 구체적으로, 0.5 내지 35%, 0.5 내지 30%, 0.5 내지 25%, 0.5 내지 20%, 0.5 내지 15%일 수 있다.

<140> 상기 투명(transparent)의 의미는 입사하는 빛을 거의 모두 투과한다는 것을 의미하고, 반투명(translucent)의 의미는 빛을 일부 투과한다는 것을 의미한다.

<141> 상기 제2 열가소성 수지의 헤이즈가 상기 범위를 만족할 경우, 상기 제2 열가소성 수지가 포함된 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트 및 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장을 한 성형품과 유사한 정도의 금속 질감 및 휘도를 나타낸다.

<142> 상기 제2 열가소성 수지는 투명 또는 반투명하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 일반적으로 사용되는 열가소성 수지라면 제한 없이 사용될 수 있다.

<143> 예를 들어, 전술한 바와 같이 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 수지, 스티렌계 중합체, 폴리올레핀 수지 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

<144> 상기 폴리카보네이트 수지는 디페놀류와 포스젠, 할로젠 포르메이트, 탄산 에스테르 또는 이들의 조합과 반응시켜 제조될 수 있다.

<145> 상기 디페놀류의 구체적인 예로는, 히드로퀴논, 레조시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판('비스페놀-A'라고도 함), 2,4-비스(4-히드

록시페닐)-2-메틸부탄, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)술폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)케톤, 비스(4-히드록시페닐)에테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서 좋게는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판 또는 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산을 사용할 수 있으며, 더 좋게는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.

<146> 상기 폴리카보네이트 수지는 중량평균 분자량이 10,000 내지 200,000g/mol인 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 15,000 내지 80,000g/mol인 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<147> 상기 폴리카보네이트 수지는 2종 이상의 디페놀류로부터 제조된 공중합체의 혼합물일 수도 있다. 또한 상기 폴리카보네이트 수지는 선형 폴리카보네이트 수지, 분지형(branched) 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르카보네이트 공중합체 수지 등을 사용할 수 있다.

<148> 상기 선형 폴리카보네이트 수지로는 비스페놀-A계 폴리카보네이트 수지 등을 들 수 있다. 상기 분지형 폴리카보네이트 수지로는 트리멜리틱 무수물, 트리멜리틱산 등과 같은 다관능성 방향족 화합물을 디페놀류 및 카보네이트와 반응시켜 제조한 것을 들 수 있다. 상기 다관능성 방향족 화합물은 분지형 폴리카보네이트 수지 총량에 대하여 0.05 내지 2.0 몰%로 포함될 수 있다. 상기 폴리에스테르카보네이트 공중합체 수지로는 이관능성 카르복실산을 디페놀류 및 카보네이트와 반응시켜 제조한 것을 들 수 있다. 이때 상기 카보네이트로는 디페닐카보네이트 등과 같은 디아릴카보네이트, 에틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있다.

<149> 상기 고무 변성 비닐계 공중합체 수지는 비닐계 중합체 5 내지 95 중량% 및 고무질 중합체 5 내지 95 중량%를 포함한다.

<150> 상기 고무질 중합체는 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원 공중합체(EPDM) 고무, 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

<151> 상기 비닐계 중합체는 방향족 비닐 단량체, 아크릴계 단량체, 헤테로 고리 단량체 또는 이들의 조합의 제1 비닐계 단량체 50 내지 95 중량%; 및 불포화 니트릴 단량체, 아크릴계 단량체, 헤테로 고리 단량체 또는 이들의 조합의 제2 비닐계 단량체 5 내지 50 중량%로 이루어진 중합체를 사용할 수 있다.

- <152> 상기 방향족 비닐 단량체로는 스티렌, C1 내지 C10의 알킬 치환 스티렌, 할로겐 치환 스티렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 구체적인 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌, α-메틸 스티렌 등을 들 수 있다.
- <153> 상기 아크릴계 단량체로는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르, (메타)아크릴산 에스테르 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 C1 내지 C10의 알킬을 의미한다. 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르의 구체적인 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 종게는 메틸(메타)아크릴레이트가 사용될 수 있다. 또한 상기 (메타)아크릴산 에스테르의 구체적인 예로는 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- <154> 상기 헥테로 고리 단량체로는 무수말레인산, 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다.
- <155> 상기 불포화 니트릴 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다.
- <156> 상기 고무 변성 비닐계 공중합체 수지 제조시 고무질 중합체 입자의 입경은 수지의 내충격성 및 이를 이용한 성형물의 표면 특성을 향상시키기 위하여 0.1 내지 1.0 μm 일 수 있으며, 상기 고무질 중합체 입자의 입경이 0.1 내지 1.0 μm 인 경우 우수한 충격강도를 확보할 수 있다.
- <157> 상기 고무 변성 비닐계 공중합체 수지는 단독 또는 이들의 2종 이상의 혼합물 형태로도 사용될 수 있다.
- <158> 상기 고무 변성 비닐계 공중합체 수지의 구체적인 예로는 부타디엔 고무, 아크릴 고무 또는 스티렌/부타디엔 고무에 스티렌, 아크릴로니트릴 및 선택적으로 메틸(메타)아크릴레이트가 그래프트 공중합된 형태의 공중합체를 포함하는 수지를 들 수 있다.
- <159> 상기 고무 변성 비닐계 공중합체 수지의 다른 구체적인 예로는 부타디엔 고무, 아크릴 고무 또는 스티렌/부타디엔 고무에 메틸(메타)아크릴레이트가 그래프트 공중합된 형태의 공중합체를 포함하는 수지를 들 수 있다.
- <160> 상기 고무 변성 비닐계 공중합체 수지를 제조하는 방법은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 이미 잘 알려져 있는 것으로서, 유화중합, 현탁중합, 용액중합 또는 괴상중합 중 어느 방법이나 사용할 수 있다.
- <161> 상기 폴리에스테르 수지는 방향족 폴리에스테르 수지로서, 테레프탈산 또는 테레프탈산 알킬 에스테르와 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 글리콜 성분으로부터

용융 중합에 의하여 축중합된 수지를 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 C1 내지 C10 알킬을 의미한다.

<162> 상기 방향족 폴리에스테르 수지의 구체적인 예로는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리트림에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리헥사메틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리시클로헥산 디메틸렌 테레프탈레이트 수지, 또는 이들 수지에 일부 다른 모노머를 혼합하여 비결정성으로 개질한 폴리에스테르 수지를 사용할 수 있으며, 이들 중에서 좋게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리트림에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지 및 비결정성 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 사용할 수 있으며, 더 좋게는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 사용할 수 있다.

<163> 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지는 에틸렌글리콜 단량체와 테레프탈산 또는 디메틸 테레프탈레이트 단량체를 직접 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응을 하여 축중합된 중합체이다.

<164> 또한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지의 충격강도를 높이기 위하여 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지를 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리프로필렌글리콜(PPG), 저분자량 지방족 폴리에스테르 또는 지방족 폴리아미드로 공중합하거나 충격 향상 성분을 블렌딩한 변성 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지로의 형태로 사용할 수도 있다.

<165> 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트 수지는 알킬(메타)아크릴레이트를 포함하는 원료 단량체를 현탁중합법, 괴상중합법, 유화중합법 등의 공지의 중합법에 의해 중합하여 수득될 수 있다.

<166> 상기 알킬(메타)아크릴레이트는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기를 가지는 것으로서, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

<167> 상기 폴리알킬(메타)아크릴레이트는 중량평균 분자량이 10,000 내지 200,000g/mol의 범위를 가질 수 있으며, 구체적으로는 15,000 내지 150,000g/mol의 범위를 가질 수 있다. 폴리알킬(메타)아크릴레이트의 중량평균 분자량이 상기 범위인 경우 내가수분해성, 내스크래치성, 가공성 등이 우수하다.

<168> 상기 스티렌계 중합체는 스티렌계 단량체 20 내지 100 중량%; 및 아크릴계 단량체, 헤테로 고리 단량체, 불포화 니트릴 단량체 또는 이들의 조합의 비닐계 단량체 0 내지 80 중량%로 이루어진 중합체를 사용할 수 있다. 또한, 상기 스티렌계 중합체는, 예를 들면, 고무강화 폴리스티렌 수지(HIPS)와 같은 고무변성 스티렌계 중

합체를 사용할 수 있다.

<169> 상기 스티렌계 단량체로는 스티렌, C1 내지 C10의 알킬 치환 스티렌, 할로겐 치환 스티렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 알킬 치환 스티렌의 구체적인 예로는 o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌, α-메틸 스티렌 등을 들 수 있다.

<170> 상기 아크릴계 단량체로는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르, (메타)아크릴산 에스테르 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다. 이때 상기 알킬은 C1 내지 C10의 알킬을 의미한다. 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르의 구체적인 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 좋게는 메틸(메타)아크릴레이트가 사용될 수 있다. 또한 상기 (메타)아크릴산 에스테르의 구체적인 예로는 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

<171> 상기 헥테로 고리 단량체로는 무수말레인산, 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다.

<172> 상기 불포화 니트릴 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다.

<173> 상기 스티렌계 중합체의 구체적인 예로는 스티렌계 단량체 및 불포화 니트릴 단량체의 공중합체, 스티렌계 단량체 및 아크릴계 단량체의 공중합체, 스티렌계 단량체, 불포화 니트릴 단량체 및 아크릴계 단량체의 공중합체, 스티렌계 단량체로 중합된 스티렌계 단독 중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

<174> 상기 스티렌계 중합체는 중량평균 분자량이 40,000 내지 500,000g/mol 인 것을 사용할 수 있다.

<175> 상기 스티렌계 중합체는 유화중합법, 현탁중합법, 용액중합법, 괴상중합법 등을 이용하여 제조될 수 있다.

<176> 상기 폴리올레핀 수지는 폴리에틸렌 수지 (PE), 폴리프로필렌 수지 (PP) 또는 이들의 공중합 형태의 수지 등을 사용할 수 있다.

<177> 상기 열가소성 수지는 2종 이상 혼합된 엘로이(alloy) 형태로도 사용될 수 있다.

<178>

<179> 제3 열가소성 수지

<180> 상기 라미네이트 시트는 스킨층을 더 포함할 수 있다.

<181> 상기 스킨층은 제3 열가소성 수지를 포함하고, 투명 또는 반투명하며, 상기

메탈릭 수지층의 외부면에 위치할 수 있다.

<182> 이때 상기 제2 열가소성 수지와 상기 제3 열가소성 수지는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

<183> 상기 스킨층은 단층일 수 있고 또는 2층 이상의 다층일 수 있다.

<184> 상기 라미네이트 시트는 상기 스킨층을 더 포함함으로써, 메탈릭 수지층의 금속 질감, 금속 입자감 및 휘도를 더욱 개선할 수 있고, 스크래치, 오염 등의 외부 환경으로부터 메탈릭 수지층을 보호할 수 있다.

<185> 상기 제3 열가소성 수지의 굴절율은 1.45 내지 1.55일 수 있다.

<186> 상기 제3 열가소성 수지의 굴절율이 상기 범위를 만족할 경우, 상기 제3 열가소성 수지가 포함된 스킨층을 포함하는 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 금속 질감이 우수하고 휘도가 매우 우수하다.

<187> 특히, 상기 제2 열가소성 수지 및 상기 제3 열가소성 수지의 굴절율이 서로 유사할 경우, 상기 라미네이트 시트 및 이를 이용한 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장을 한 것과 유사한 정도의 금속 질감을 나타내고, 휘도가 매우 우수하다.

<188> 상기 제3 열가소성 수지는 투명 또는 반투명할 수 있다. 즉, 상기 제3 열가소성 수지의 헤이즈는 0.5 내지 10%일 수 있다. 구체적으로, 0.5 내지 9%, 0.5 내지 8%, 0.5 내지 7%, 0.5 내지 6%, 0.5 내지 5%일 수 있다.

<189> 상기 투명(transparent)의 의미는 입사하는 빛을 거의 모두 투과한다는 것을 의미하고, 반투명(translucent)의 의미는 빛을 일부 투과한다는 것을 의미한다.

<190> 상기 제3 열가소성 수지의 헤이즈가 상기 범위를 만족할 경우, 상기 제3 열가소성 수지가 포함된 스킨층을 포함하는 라미네이트 시트 및 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장을 한 성형품과 유사한 정도의 금속 질감을 나타내고, 휘도가 매우 우수하다.

<191> 상기 제3 열가소성 수지는 투명 또는 반투명하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 일반적으로 사용되는 열가소성 수지라면 제한 없이 사용될 수 있다.

<192> 구체적으로, 상기 제3 열가소성 수지는 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 수지, 스티렌계 중합체, 폴리올레핀 수지 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

<193> 상기 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 수지, 폴리스티렌 수지, 스티렌계 중합체, 폴리올레핀 수지에 대한 설명은, 상기 제2 열가소성 수지에서 기술한 바와 같다.

<194>

<195> 기타 첨가제

- <196> 상기 기재층, 메탈릭 수지층, 또는 스킨층은 항균제, 열안정제, 산화방지제, 이형제, 광안정제, 계면활성제, 커플링제, 가소제, 혼화제, 착색제, 안정제, 활제, 정전기방지제, 조색제, 방염제, 내후제, 자외선 흡수제, 자외선 차단제, 핵 형성제, 접착 조제, 점착제 또는 이들의 조합의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- <197> 상기 산화방지제로는 페놀형, 포스파이트형, 티오에테르형 또는 아민형 산화방지제를 사용할 수 있으며, 상기 이형제로는 불소 함유 중합체, 실리콘 오일, 스테아린산(stearic acid)의 금속염, 몬탄산(montanic acid)의 금속염, 몬탄산 에스테르 왁스 또는 폴리에틸렌 왁스를 사용할 수 있다.
- <198> 또한 상기 내후제로는 벤조페논형 또는 아민형 내후제를 사용할 수 있고, 상기 착색제로는 염료 또는 안료를 사용할 수 있으며, 상기 자외선 차단제로는 이산화티타늄(TiO_2) 또는 카본블랙을 사용할 수 있다. 또한 상기 핵 형성제로는 탈크 또는 클레이를 사용할 수 있다.
- <199> 상기 첨가제는 기재층, 메탈릭 수지층, 또는 스킨층의 물성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 포함될 수 있으며, 구체적으로는 기재층 형성용 제1 열가소성 수지, 메탈릭 수지층 형성용 제2 열가소성 수지, 또는 스킨층 형성용 제3 열가소성 수지 각각 100 중량부에 대하여 40 중량부 이하로 포함될 수 있으며, 더욱 구체적으로는 0.1 내지 30 중량부로 포함될 수 있다.
- <200> 본 발명의 다른 일 구현예에서는 적어도 하나의 기재층 형성용 조성물과 적어도 하나의 메탈릭 수지층 형성용 조성물을 공압출하는 단계를 포함하는 라미네이트 시트의 제조 방법을 제공한다.
- <201> 상기 기재층 형성용 조성물은 제1 열가소성 수지를 포함한다.
- <202> 상기 메탈릭 수지층 형성용 조성물은 제2 열가소성 수지 및 금속-수지 복합 입자를 포함한다. 상기 제1 열가소성 수지와 상기 제2 열가소성 수지는 서로 동일하거나 상이하다.
- <203> 상기 금속-수지 복합 입자는 금속 증착층, 상기 금속 증착층의 일면에 위치하는 제1 코팅층, 그리고 상기 금속 증착층의 다른 일면에 위치하는 제2 코팅층을 포함하고, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 열경화성 수지를 포함한다.
- <204> 상기 제1 열가소성 수지, 제2 열가소성 수지 및 금속-수지 복합 입자에 대한 설명은, 본 발명의 일 구현예에 따른 라미네이트 시트에서 전술한 바와 같으므로 생략하도록 한다.
- <205> 상기 제조 방법으로 라미네이트 시트를 제조할 경우, 상기 라미네이트 시트는 제1 열가소성 수지를 포함하는 적어도 하나의 기재층; 및 상기 기재층의 일면 또는

양면에 위치하고, 제2 열가소성 수지 및 금속-수지 복합 입자를 포함하는 적어도 하나의 메탈릭 수지층을 포함하는 라미네이트 시트일 수 있다.

<206> 상기 제조 방법으로 라미네이트 시트가 제조될 경우, 즉 공압출 방법으로 제조될 경우, 사출성형 방법으로 제조되는 경우에 발생하는 플로우 마크 및 웰드 라인 등 외관 불량 문제가 전혀 발생하지 않기 때문에 상기 라미네이트 시트의 외관 특성이 현저히 개선된다.

<207> 상기 공압출하는 단계는 상기 적어도 하나의 기재층 형성용 조성물 및 적어도 하나의 상기 메탈릭 수지층 형성용 조성물과, 적어도 하나의 스킨층 형성용 조성물을 함께 공압출하는 것일 수 있다. 상기 스킨층 형성용 조성물은 제3 열가소성 수지를 포함하고 투명 또는 반투명할 수 있다. 상기 스킨층은 제조된 라미네이트 시트에서 상기 메탈릭 수지층의 외부면에 위치할 수 있다.

<208> 상기 방법으로 제조된 라미네이트 시트는 적어도 하나의 기재층; 상기 기재층의 일면 또는 양면에 위치하는 메탈릭 수지층; 및 상기 메탈릭 수지층의 외부면에 위치하는 적어도 하나의 스킨층을 포함할 수 있다.

<209> 상기 라미네이트 시트는 상기 스킨층을 더 포함함으로써, 메탈릭 수지층의 금속 질감, 금속 입자감 및 휘도를 더욱 개선할 수 있고, 스크래치, 오염 등의 외부 환경으로부터 메탈릭 수지층을 보호할 수 있다.

<210> 상기 제3 열가소성 수지에 대한 설명은 본 발명의 일 구현예에 따른 라미네이트 시트에서 기술한 바와 같으므로 생략하도록 한다.

<211>

<212> 전술한 바와 같이, 본 발명의 다른 일 구현예에서는 상기 레미네이트 시트를 이용한 성형품을 제공한다.

<213> 상기 성형품은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기 성형품은 상기 레미네이트 시트를 진공 성형하여 제조될 수 있다.

<214> 상기 레미네이트 시트를 진공 성형하여 성형품을 제조할 경우 사출성형 시 발생할 수 있는 플로우 마크 및 웰드 라인 등의 문제가 전혀 발생하지 않는다.

<215> 상기 성형품은 금속 질감을 가진 성형품, 특히 IT제품, 가전제품, 자동차 내/외장제품, 가구, 인테리어, 잡화 등의 플라스틱 외장 제품에 유용하게 적용될 수 있다.

<216> 구체적으로 상기 성형품은 냉장고 내상일 수 있다. 또는 상기 성형품은 냉장고 도어(door)의 내상일 수 있다.

<217> 본 발명의 구현예에 따른 성형품은 금속 질감이 우수하다. 본 발명에서는 상기 금속 질감의 지표로서 플롭 인덱스(flop index)를 사용하였다.

<218> 플롭 인덱스는 하기 수학적 식 1로 나타낼 수 있다.

<219> [수학적 식 1]

$$\text{Flop Index} = \frac{2.69(L_{15^\circ}^* \cdot L_{110^\circ}^*)^{1.11}}{(L_{45^\circ}^*)^{0.86}}$$

<220>

<221> 상기 수학적 식 1에서 $L^*(x^\circ)$ 는 x° 에서 측정된 루미넌스(luminance)를 의미한다.

<222> 플롭 인덱스는 반사각을 회전시켜 반사율의 변화를 측정된 값으로, 통상 15° , 45° 및 110° 에서의 각 반사광의 루미넌스(L^*)를 측정하여 상기 수학적 식 1에 따라 구한다. 본 발명에서는 플롭 인덱스를 BYK社 BYK Mac spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

<223> 금속 질감이 없는 표면의 플롭 인덱스는 0이고, 금속의 플롭 인덱스는 약 15 내지 약 17이다. 한편, 자동차 차체 도장으로 사용되는 금속 질감 코팅의 플롭 인덱스는 약 11 정도이며, 육안으로 금속 질감을 느낄 수 있는 표면의 플롭 인덱스는 약 6.5 이상이다.

<224> 본 발명의 일 구현예에 따른 성형품의 플롭 인덱스는 11 내지 25일 수 있다.

<225> 상기 플롭 인덱스는 구체적으로 15 내지 25, 18 내지 25일 수 있다.

<226> 본 발명의 구현예에 따른 성형품은 금속 입자감이 우수하다. 본 발명에서는 상기 금속 입자감의 지표로서 스파클 강도(sparkle intensity)를 사용하였다. 스파클 강도는 하기 수학적 식 2로 구할 수 있다.

<227> [수학적 식 2]

$$\Delta S_{\text{total}} = \sqrt{\frac{\Delta S_{15^\circ}^2 + \Delta S_{45^\circ}^2 + \Delta S_{75^\circ}^2 + \Delta G^2}{4}}$$

<228>

<229> 상기 수학적 식 2에서 $\Delta S(x^\circ)$ 는 x° 에서 측정된 스파클 강도를 의미하고, ΔG 는 각 $\Delta S(x^\circ)$ 의 확산값으로 금속 입자의 입상성(graininess)을 의미한다. 성형품의 스파클 강도(ΔS_{total})는 15° , 45° 및 75° 에서의 스파클 강도를 측정하여 상기 수학적 식 2에 따라 구한다. 상기 스파클 강도를 측정하는 방법은 도 2에 개략적으로 나타내었다. 본 발명에서는 성형품의 스파클 강도를 X-Rite社 MA98 multi-angle spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

<230> 상기 수학적 식 2에 따라 측정된 스파클 강도는 하기 네 가지 인자를 종합하여 계산된 값이라고 할 수 있다.

<231> [네 가지 인자]

- <232> ① 개별 금속 입자의 반사율 (Reflectivity of the individual effect pigment)
- <233> ② 금속 입자의 양 (Amounts of effect pigment)
- <234> ③ 금속 입자의 크기 (Size of the flakes)
- <235> ④ 금속 입자의 배향 (Flake orientation)
- <236> 본 발명의 일 구현예에 따른 성형품의 스팩클 강도는 8 내지 20일 수 있다. 상기 스팩클 강도는 구체적으로 10 내지 20, 12 내지 20일 수 있다.
- <237> 본 발명의 구현예에 따른 성형품은 휘도가 우수하다. 본 발명은 금속 광택과 같은 밝기를 나타내는 지표인 휘도를 SUGA社 UGV-6P digital variable glossmeter를 이용하여 60° 각도에서의 광택(gloss level)으로 측정하였다.
- <238> 본 발명의 일 구현예에 따른 성형품의 휘도는 70 내지 100%일 수 있다.
- <239> 상기 휘도는 구체적으로 70 내지 95%, 75 내지 100%, 75 내지 95%, 80 내지 100%, 80 내지 95%일 수 있다.
- <240> 이로써 본 발명의 일 구현예에 따른 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장 성형품에 근접한 금속 질감 및 휘도를 구현할 수 있다.
- <241>
- <242> 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 적어도 하나의 기재층 형성용 조성물과 적어도 하나의 메탈릭 수지층 형성용 조성물을 공압출하는 단계; 및 상기 공압출된 라미네이트 시트를 진공 성형하여 성형품을 제조하는 단계를 포함하는 성형품의 제조 방법을 제공한다.
- <243> 상기 기재층 형성용 조성물은 제1 열가소성 수지를 포함하고, 상기 메탈릭 수지층 형성용 조성물은 제2 열가소성 수지 및 금속-수지 복합 입자를 포함한다.
- <244> 상기 제1 열가소성 수지와 상기 제2 열가소성 수지는 서로 동일하거나 상이하다.
- <245> 상기 금속-수지 복합 입자는 금속 증착층, 상기 금속 증착층의 일면에 위치하는 제1 코팅층, 그리고 상기 금속 증착층의 다른 일면에 위치하는 제2 코팅층을 포함하고, 상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 열경화성 수지를 포함한다.
- <246> 상기 제1 열가소성 수지, 제2 열가소성 수지 및 금속-수지 복합 입자에 대한 설명은, 본 발명의 일 구현예에 따른 라미네이트 시트에서 전술한 바와 같으므로 생략하도록 한다.
- <247> 상기 적어도 하나의 기재층 형성용 조성물과 적어도 하나의 메탈릭 수지층 형성용 조성물을 공압출하는 단계는, 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 라미네이트 시트의 제조 방법에서 전술한 바와 같다.

<248> 상기 라미네이트 시트를 진공 성형하여 성형품을 제조할 경우, 사출성형 시 발생할 수 있는 플로우 마크 및 웰드 라인 등의 문제가 전혀 발생하지 않는다.

<249> 상기 제조 방법에 따라 제조된 성형품은 도장을 하지 않고서도 도장 성형품에 근접한 금속 질감 및 휘도를 구현할 수 있다.

<250> 구체적으로 상기 제조 방법에 따라 제조된 성형품은 전술한 플롭 인덱스, 스파클 강도, 및 휘도를 구현한다.

【발명의 실시를 위한 형태】

<251> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<252> 실시예

<253> 하기 표 1과 같은 조성 및 조건으로 성형품을 제조하였으며, 실시예들은 성형품을 제조하는 방법에 따라 사출성형 혹은 공압출로 라미네이트 시트를 제조한 후 진공성형 하는 것으로 '○' 표시를 하여 구분하였다.

<254> 진공성형 방법으로 성형품을 제조한 경우, 즉 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 경우, 하기 표 1에 나타낸 조성은 라미네이트 시트의 메탈릭 수지층을 형성하기 위한 수지 조성물의 조성이며 성형품을 제조하는 방법은 하기에 더 자세히 기재하였다.

<255> 【표 1】

구성 성분 및 성형 방법	단위	실시예				비교예							
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8
열가소성 수 지(A)	중량 %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
금속-수지 복 합 입자(B)	중량 부	1.0	2.0	1.0	1.0	-	-	0.3	1.0	2.0	-	-	-
금속 입자-1 (C)	중량 부	-	-	1.0	-	2.0	-	-	-	-	0.3	-	-
금속 입자-2 (D)	중량 부	-	-	-	1.0	-	2.0	-	-	-	-	0.3	-
사출성형	-	-	-	-	-	-	-	○	○	○	○	○	○
라미네이트 시트 진공성 형	-	○	○	○	○	○	○	-	-	-	-	-	-

<256> (참고): 비교예 8은 성형품에 알루미늄 도장을 실시함.

<257> 상기 표 1에서 사용된 각 구성성분에 대한 설명은 다음과 같다.

- <258> (A) 열가소성 수지: 굴절율이 1.52이고, 3.2mm 두께 시편의 헤이즈가 1.7%인 제일모직社(한국)의 투명 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체 수지이다.
- <259> (B) 금속-수지 복합 입자: 알루미늄 진공 증착층 및 상기 알루미늄 진공 증착층의 일면에 위치한 제1 코팅층 및 상기 알루미늄 진공 증착층의 다른 일면에 위치한 제2 코팅층을 포함하는 금속-수지 복합 입자로, 제1 코팅층 및 제2 코팅층으로 실리콘 수지 70 중량% 및 폴리비닐부틸알(polyvinyl butyral; PVB) 30 중량%를 사용한다., 이 때, 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층의 굴절율은 1.47이고, 상기 금속-수지 복합 입자는 평균 입경이 약 100 μ m이고 두께가 약 1.3 μ m 이다.
- <260> (C) 금속 입자-1: 평균 입경이 약 100 μ m이고, 두께가 약 20 μ m인 무정형 판상의 Nihonboitz社(일본)의 알루미늄 입자이다.
- <261> (D) 금속 입자-2: 평균 입경이 약 8 μ m이고, 두께가 약 0.1 μ m인 무정형 판상의 Silberline社(미국)의 알루미늄 입자이다.
- <262> 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 8
- <263> 상기에서 언급된 구성성분들을 이용하여 상기 표 1에 나타난 조성으로 각 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 8에 따른 수지 조성물을 제조하였다. 상기 수지 조성물을 각각 통상의 이축 압출기에서 180 내지 240℃의 온도범위로 압출한 후, 압출물을 펠렛 형태로 각각 제조하였다.
- <264> 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 경우, 기재층으로 사용하기 위한 수지 조성물로 부타디엔 고무 입자의 평균 입경이 0.25 μ m, 부타디엔 고무 함량이 20 중량%, 아크릴로니트릴 함량이 23 중량%, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 중량평균분자량이 약 200,000g/mol인 펠렛 형태로 제조된 제일모직社(한국)의 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 수지를 사용하였다. 또한, 스킨층으로 사용하기 위한 수지 조성물로 굴절율이 1.48, 3.2mm 두께 시편의 헤이즈가 0.7%인 펠렛 형태로 제조된 제일모직社(한국)의 투명 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 수지를 사용하였다. 상기 제조된 각각의 기재층용 수지 조성물 펠렛, 메탈릭 수지층용 수지 조성물 펠렛, 스킨층용 수지 조성물 펠렛을 80℃에서 4시간 동안 건조 후, 통상의 시트 제조용 압출기에서 180 내지 240℃의 온도범위로 공압출하여 기재층, 메탈릭 수지층, 스킨층의 순서로 적층된 다층 라미네이트 시트를 제조하였다. 이후 각각의 라미네이트 시트를 통상의 방법으로 진공성형 및 절단하여 성형품 시험편(가로 X 세로 X 두께 = 100mm X 150mm X 3mm)을 제조하였다.
- <265> 비교예 3 내지 8의 경우, 상기 제조된 각각의 펠렛을 80℃에서 4시간 동안 건조 후, 60z의 사출능력이 있는 사출 성형기를 사용하였다. 이 때, 실린더 온도

220 내지 250℃, 금형온도 100℃, 성형 사이클 시간을 30초로 설정하고, 성형품 시험편(가로 X 세로 X 두께 = 100mm X 150mm X 3mm)을 성형품 표면에 웰드라인이 발생하도록 2개의 gate를 갖는 금형을 이용하여 사출 성형하여 제조하였다. 한편, 비교예 8은 성형품 시험편에 알루미늄 도장을 실시하였다.

<266>

<267> **실험예**

<268> 상기 제조된 성형품 시험편은 하기의 방법으로 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<269> **【표 2】**

항목	실시예				비교예							
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8
금속 질감 (Flop index)	20	24	18	21	7	15	15	20	24	5	13	15
금속 입자감 (Sparkle intensity)	14	18	15	12	11	6	12	14	18	9	5	10
휘도 (Gloss level, 60°)	82%	87%	80%	75%	67%	72%	77%	83%	89%	62%	68%	90%
성형품 외관	플로우 마크	4	4	4	4	4	3	3	3	3	1	4
	웰드 라인	4	4	4	4	4	3	3	3	3	1	4

<270>

<271> **실험예 1: 플롭 인덱스 (flop index)**

<272> 본 발명은 상기 금속 질감의 지표로서 플롭 인덱스(flop index)를 사용하였다. 본 발명에서는 성형품의 플롭 인덱스를 BYK社 BYK-Mac spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

<273> 상기 표 2를 참고하면, 알루미늄 도장 성형품인 비교예 8의 경우 플롭 인덱스가 15이다. 실시예 1 내지 4의 경우 플롭 인덱스가 18 내지 24로, 도장을 하지 않았음에도 불구하고 도장 성형품보다 현저히 우수한 금속 질감을 나타내고 있다.

<274> 반면, 본원의 일 구현예에 따른 금속-수지 복합 입자가 아닌, 기존의 금속 입자를 사용한 비교예 1, 2, 6 및 7은 플롭 인덱스가 현저히 낮거나 플롭 인덱스가 높더라도 스파클 강도 혹은 성형품 외관이 만족스럽지 못하다는 것을 확인할 수 있다.

<275> **실험예 2: 스파클 강도(sparkle intensity)**

<276> 본 발명은 금속 입자감을 나타내는 지표로 스파클 강도(sparkle intensity)를 사용하였다. 본 발명에서는 성형품의 스파클 강도를 X-Rite社 MA98 multi-angle spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

<277> 상기 표 2를 참고하면, 알루미늄 도장 성형품인 비교예 8의 경우 스파클 강도가 10이다. 실시예 1 내지 4의 경우 스파클 강도가 12 내지 18로, 도장을 하지 않았음에도 불구하고 도장 성형품보다 현저히 우수한 금속 입자감을 나타내고 있다.

<278> 반면, 본원의 일 구현예에 따른 금속-수지 복합 입자가 아닌 기존의 금속 입자를 사용한 비교예 1, 2, 6 및 7은 스파클 강도가 현저히 낮거나 스파클 강도가 높더라도 플롭 인덱스 혹은 성형품 외관이 만족스럽지 못하다는 것을 확인할 수 있다.

<279> 실험예 3: 휘도

<280> 본 발명은 금속 광택과 같은 밝기를 나타내는 지표인 휘도를 SUGA社 UGV-6P digital variable glossmeter를 이용하여 60° 각도에서의 광택(gloss level)으로 측정하였다.

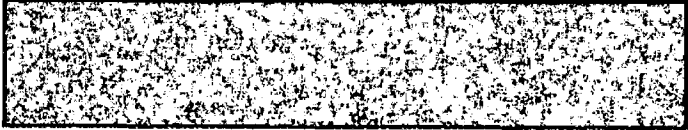
<281> 표 2를 참고하면, 알루미늄 도장 성형품인 비교예 8의 경우 휘도가 90%이다. 실시예 1 내지 4의 경우 휘도가 75 내지 87%로, 도장을 하지 않았음에도 불구하고 도장 성형품에 근접한 휘도를 나타내고 있다.

<282> 반면, 본원의 일 구현예에 따른 금속-수지 복합 입자가 아닌 기존의 금속 입자를 사용한 비교예 1, 2, 6 및 7은 휘도가 현저히 낮거나 휘도가 높더라도 플롭 인덱스, 스파클 강도 혹은 성형품 외관이 만족스럽지 못하다는 것을 확인할 수 있다.

<283> 실험예 4: 성형품 외관

<284> 본 발명의 일 구현예 및 비교예에 따른 성형품의 외관, 즉 플로우 마크 및 웰드 라인 발생 정도를 확인하기 위하여 성형품의 외관을 육안으로 관찰하였다. 성형품 외관의 판단 기준은 하기 표 3과 같이 정하였다.

<285> **【표 3】**

성형품 외 관 지표	성형품 외관
1	플로우 마크나 웰드 라인에서의 이색이 70% 이상 100% 이하 수준 
2	플로우 마크나 웰드 라인에서의 이색이 50% 이상 70% 미만 수준 
3	플로우 마크나 웰드 라인에서의 이색이 10% 이상 50% 미만 수준 
4	플로우 마크나 웰드 라인에서의 이색이 10% 미만 수준 

<286> 상기 표 2를 참고하면, 실시예 1 내지 4의 경우 공압출을 통하여 라미네이트 시트를 제조하고, 상기 라미네이트 시트를 진공성형하여 성형품을 제조하였기 때문에, 사출성형 공법을 적용할 경우에 발생하는 상기 플로우 마크나 웰드 라인과 같은 외관 불량 문제가 전혀 발생하지 않았다.

<287> 비교예 1 및 2의 경우도 실시예 1 내지 4의 경우와 동일한 방법을 사용하였으므로, 사출성형 공법을 사용할 경우에 발생하는 상기 외관 불량 문제가 전혀 발생하지 않았다.

<288> 그러나 사출성형 공법을 적용한 비교예 3 내지 7의 경우 성형품 외관에 플로우 마크 및 웰드 라인에서의 이색이 나타났음을 알 수 있으며, 기존의 금속 입자-2(D)를 사용한 비교예 7의 경우 플로우 마크 및 웰드 라인에서의 이색이 70 내지 100% 수준으로 매우 많이 관찰되었다.

<289> 본 발명에 따른 라미네이트 시트를 이용하여 진공성형한 성형품의 금속 질감, 금속 입자감, 휘도 및 외관 특성을 효과적으로 나타내기 위하여, 도 3에 본 발명의 일 구현예에 따른 성형품인 냉장고 내상의 사진을 제시하였다.

<290> 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들

은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

- <291> [부호의 설명]
- <292> 101: 제1 코팅층
- <293> 102: 제2 코팅층
- <294> 103: 금속 증착층

【청구의 범위】**【청구항 1】**

제1 열가소성 수지를 포함하는 적어도 하나의 기재층; 및
상기 기재층의 일면 또는 양면에 위치하고, 제2 열가소성 수지 및 금속-수지 복합 입자를 포함하는 적어도 하나의 메탈릭 수지층을 포함하고,
상기 제1 열가소성 수지와 상기 제2 열가소성 수지는 서로 동일하거나 상이하
고,

상기 금속-수지 복합 입자는 금속 증착층, 상기 금속 증착층의 일면에 위치하
는 제1 코팅층, 그리고 상기 금속 증착층의 다른 일면에 위치하는 제2 코팅층을 포
함하고,

상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 열경화성 수지를 포함하는
라미네이트 시트.

【청구항 2】

제1항에서,

상기 금속 증착층은 알루미늄 증착층인 라미네이트 시트.

【청구항 3】

제1항에서,

상기 금속 증착층의 두께는 0.01 내지 1.0 μm 인 라미네이트 시트.

【청구항 4】

제1항에서,

상기 열경화성 수지는 페놀 수지, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지,
우레탄 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 실리콘 수지, 비닐에스테르
수지 또는 이들의 조합을 포함하는 라미네이트 시트.

【청구항 5】

제1항에서,

상기 열경화성 수지의 굴절율은 1.45 내지 1.55인 라미네이트 시트.

【청구항 6】

제1항에서,

상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층은 투명 또는 반투명한 라미네이트 시트.

【청구항 7】

제1항에서,

상기 금속-수지 복합 입자는 열가소성 수지층을 더 포함하고,

상기 열가소성 수지층은 상기 제1 코팅층의 외부면, 그리고 상기 제2 코팅층

의 외부면에서 선택되는 적어도 하나에 위치하는 라미네이트 시트.

【청구항 8】

제1항에서,

상기 금속-수지 복합 입자의 두께는 1.01 내지 100 μm 인 라미네이트 시트.

【청구항 9】

제1항에서,

상기 금속-수지 복합 입자의 평균 입경은 2 내지 2,000 μm 인 라미네이트 시트.

【청구항 10】

제1항에서,

상기 금속-수지 복합 입자의 함량은 상기 제2 열가소성 수지 100 중량부에 대하여 0.5 내지 5.0 중량부인 라미네이트 시트.

【청구항 11】

제1항에서,

상기 제1 열가소성 수지 및 상기 제2 열가소성 수지는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리알킬(메타)아크릴레이트 수지, 스티렌계 중합체, 폴리올레핀 수지 또는 이들의 조합을 포함하는 라미네이트 시트.

【청구항 12】

제1항에서,

상기 제2 열가소성 수지의 굴절율은 1.45 내지 1.55인 라미네이트 시트.

【청구항 13】

제1항에서,

상기 제2 열가소성 수지는 투명 또는 반투명한 라미네이트 시트.

【청구항 14】

제1항에서,

상기 라미네이트 시트는 스킨층을 더 포함하고,

상기 스킨층은 제3 열가소성 수지를 포함하고, 투명 또는 반투명하며, 상기 메탈릭 수지층의 외부면에 위치하는 것인 라미네이트 시트.

【청구항 15】

적어도 하나의 기재층 형성용 조성물과 적어도 하나의 메탈릭 수지층 형성용 조성물을 공압출하는 단계를 포함하고,

상기 기재층 형성용 조성물은 제1 열가소성 수지를 포함하고,

상기 메탈릭 수지층 형성용 조성물은 제2 열가소성 수지 및 금속-수지 복합

입자를 포함하고,

상기 제1 열가소성 수지와 상기 제2 열가소성 수지는 서로 동일하거나 상이하고,

상기 금속-수지 복합 입자는 금속 증착층, 상기 금속 증착층의 일면에 위치하는 제1 코팅층, 그리고 상기 금속 증착층의 다른 일면에 위치하는 제2 코팅층을 포함하고,

상기 제1 코팅층 및 상기 제2 코팅층은 각각 열경화성 수지를 포함하는 라미네이트 시트의 제조 방법.

【청구항 16】

제15항에서,

상기 공압출하는 단계는

상기 적어도 하나의 기재층 형성용 조성물 및 상기 적어도 하나의 메탈릭 수지층 형성용 조성물과, 적어도 하나의 스킨층 형성용 조성물을 함께 공압출하는 것이고,

상기 스킨층 형성용 조성물은 제3 열가소성 수지를 포함하고 투명 또는 반투명하며

제조된 라미네이트 시트에서 상기 스킨층은 상기 메탈릭 수지층의 외부면에 위치하는 것인

라미네이트 시트의 제조 방법.

【청구항 17】

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 라미네이트 시트를 이용하여 제조된 성형품.

【청구항 18】

제17항에서,

상기 성형품은 상기 라미네이트 시트를 진공 성형하여 제조된 성형품.

【청구항 19】

제18항에서,

상기 성형품은 냉장고 내상인 성형품.

【청구항 20】

제18항에서,

상기 성형품의 플롭 인덱스(flop index)는 11 내지 25이고,

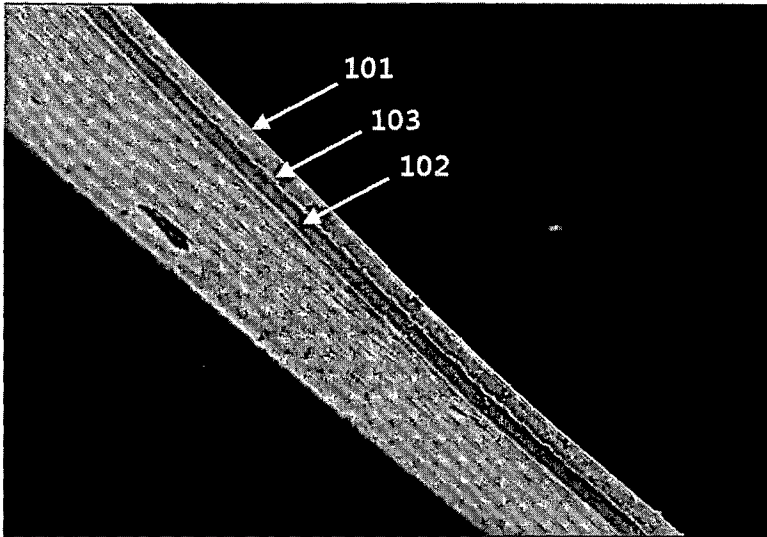
상기 성형품의 스파클 강도(sparkle intensity)는 8 내지 20이고,

상기 성형품의 60° 각도에서의 광택(gloss level)을 기준으로 측정한 휘도는

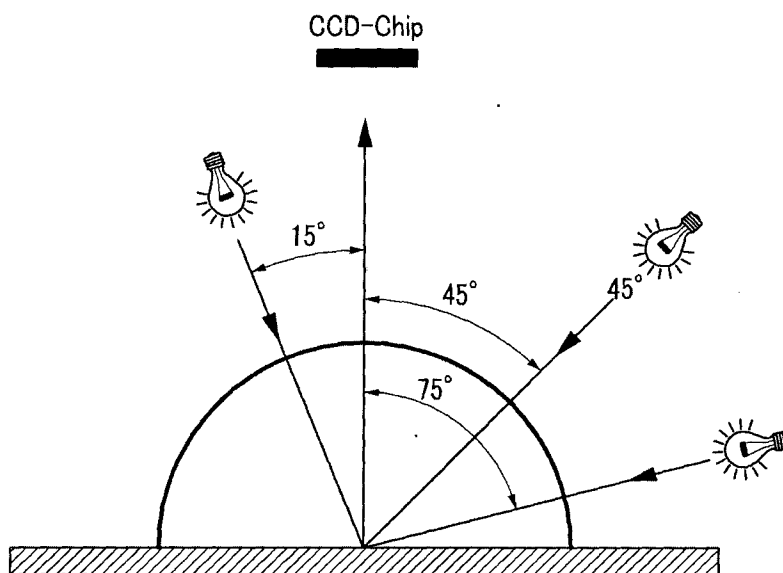
70 내지 100%인 성형품.

【도면】

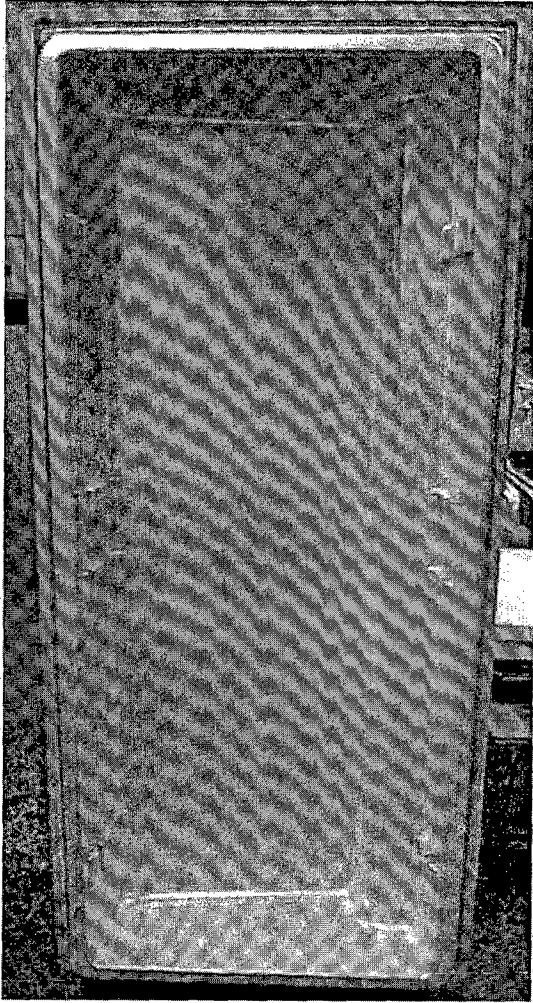
【도 1】



【도 2】



【도 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/001291**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B32B 27/08(2006.01)i, B32B 15/08(2006.01)i, B32B 37/10(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B 27/08; B32B 7/02; H04M 1/02; B32B 27/32; B32B 27/30; B32B 15/08; B29C 45/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: painting, molding product, laminate sheet, thermoplastic, resin, metal evaporation, coating, thermosetting

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-000735 A (NISSHA PRINTING CO., LTD.) 06 January 1998 See abstract; paragraphs [0001]-[0003],[0008]-[0010] and [0014]-[0020]; figures 2-8; and claim 1.	1-20
A	JP 2011-143584 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. et al.) 28 July 2011 See abstract; paragraphs [0001]-[0003],[0005]-[0009]; and claim 1.	1-20
A	JP 2010-201669 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 16 September 2010 See abstract; paragraphs [0008]-[0024]; and claim 1.	1-20
A	JP 2005-123735 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) 12 May 2005 See abstract; paragraphs [0007]-[0015]; figures 2-4; and claim 1.	1-20
A	US 7923099 B2 (PARK, Eung Seo et al.) 12 April 2011 See abstract; column 1, lines 15-21, column 2, lines 1-45, column 6, lines 10-27; and claim 1.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 JUNE 2013 (07.06.2013)

Date of mailing of the international search report

10 JUNE 2013 (10.06.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/001291

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 10-000735 A	06.01.1998	JP 3916690 B2	16.05.2007
JP 2011-143584 A	28.07.2011	JP 5087092 B2	28.11.2012
JP 2010-201669 A	16.09.2010	NONE	
JP 2005-123735 A	12.05.2005	NONE	
US 7923099 B2	12.04.2011	CA 2614595 A1	25.01.2007
		CA 2614595 C	24.08.2010
		CN 101218187 A0	09.07.2008
		CN 101218187 B	21.03.2012
		EP 1912915 A1	23.04.2008
		EP 1912915 A4	23.03.2011
		JP 2009-500289 A	08.01.2009
		KR 10-0642835 B1	30.10.2006
		RU 2008104054 A	20.08.2009
		RU 2384539 C2	20.03.2010
		US 2008-0113124 A1	15.05.2008
		WO 2007-011114 A1	25.01.2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B32B 27/08(2006.01)i, B32B 15/08(2006.01)i, B32B 37/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B32B 27/08; B32B 7/02; H04M 1/02; B32B 27/32; B32B 27/30; B32B 15/08; B29C 45/16

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 도장, 성형품, 라미네이트 시트, 열가소성, 수지, 금속 증착, 코팅, 열경화성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 10-000735 A (NISSHA PRINTING CO., LTD.) 1998.01.06 요약; 단락 [0001]-[0003], [0008]-[0010], [0014]-[0020]; 도면 2-8; 및 청구항 1 참조.	1-20
A	JP 2011-143584 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. 외 1명) 2011.07.28 요약; 단락 [0001]-[0003], [0005]-[0009]; 및 청구항 1 참조.	1-20
A	JP 2010-201669 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 2010.09.16 요약; 단락 [0008]-[0024]; 및 청구항 1 참조.	1-20
A	JP 2005-123735 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) 2005.05.12 요약; 단락 [0007]-[0015]; 도면 2-4; 및 청구항 1 참조.	1-20
A	US 7923099 B2 (PARK, EUNG SEO 외 1명) 2011.04.12 요약; 컬럼 1, 라인 15-21, 컬럼 2, 라인 1-45, 컬럼 6, 라인 10-27; 및 청구항 1 참조.	1-20

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 06월 07일 (07.06.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 06월 10일 (10.06.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

장봉호

전화번호 82-42-481-3353



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/001291

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 10-000735 A	1998.01.06	JP 3916690 B2	2007.05.16
JP 2011-143584 A	2011.07.28	JP 5087092 B2	2012.11.28
JP 2010-201669 A	2010.09.16	없음	
JP 2005-123735 A	2005.05.12	없음	
US 7923099 B2	2011.04.12	CA 2614595 A1	2007.01.25
		CA 2614595 C	2010.08.24
		CN 101218187 A0	2008.07.09
		CN 101218187 B	2012.03.21
		EP 1912915 A1	2008.04.23
		EP 1912915 A4	2011.03.23
		JP 2009-500289 A	2009.01.08
		KR 10-0642835 B1	2006.10.30
		RU 2008104054 A	2009.08.20
		RU 2384539 C2	2010.03.20
		US 2008-0113124 A1	2008.05.15
		WO 2007-011114 A1	2007.01.25