



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월06일
 (11) 등록번호 10-1446928
 (24) 등록일자 2014년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/40 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0137676
 (22) 출원일자 2007년12월26일
 심사청구일자 2012년12월20일
 (65) 공개번호 10-2009-0069862
 (43) 공개일자 2009년07월01일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007320093 A*
 WO2002092341 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
루브리졸 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드
 미국 오하이오 클리브랜드 브랙스빌 로드 9911 (우:44141-3247)
 (72) 발명자
이화용
 경기도 수원시 장안구 정자천로189번길 47, 연꽃마을 풍림 APT 412동 602호 (정자동)
이태웅
 경기도 수원시 권선구 권중로 31, 풍림신안아파트 303-204호 (권선동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김정희

(54) 발명의 명칭 정전기 분산 성능을 갖는 다층 구조 투명 시트

(57) 요약

대전 방지 성능뿐 만 아니라, 투명성이 우수한 다층 구조 투명 시트가 개시된다. 상기 다층 구조 투명 시트는, 에틸렌 옥사이드를 함유한 열가소성 전도성 폴리우레탄 또는 폴리우레아 수지로 이루어진 표면층; 및 상기 표면층에 부착되어 있으며, 투명한 비전도성 고분자 수지로 이루어진 배면층을 포함한다. 여기서, 상기 폴리우레탄 또는 폴리우레아 수지는, (a) 에틸렌 옥사이드를 함유하며, 이소시아네이트기와 반응하는 폴리에테르계 중합체; (b) 방향족 또는 지방족 디이소시아네이트 화합물; 및 (c) 일차 히드록시기 또는 아민기를 함유하는 탄소수 2 내지 10의 사슬 연장제의 중합 반응 생성물이고, 상기 투명한 비전도성 고분자 수지는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 글리콜 변성 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 글리콜 변성 폴리시클로헥산테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 투명 ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

(72) 발명자

김동식

서울특별시 서초구 잠원로 37-48, 신반포4차APT
206동 1308호 (잠원동)

김남정

경기도 의왕시 원골로 43, 모락산현대아파트 115동
802호 (오전동)

김영우

인천광역시 부평구 체육관로 27, 708동 2004호 (삼
산동, 삼산타운)

특허청구의 범위

청구항 1

에틸렌 옥사이드를 함유한 열가소성 전도성 폴리우레탄 또는 폴리우레아 수지로 이루어진 표면층; 및 상기 표면층에 부착되어 있으며, 투명한 비전도성 고분자 수지로 이루어진 배면층을 포함하고,

상기 폴리우레탄 또는 폴리우레아 수지는, (a) 에틸렌 옥사이드를 함유하며, 이소시아네이트기와 반응하는 폴리 에테르계 중합체; (b) 방향족 또는 지방족 디이소시아네이트 화합물; 및 (c) 일차 히드록시기 또는 아민기를 함유하는 탄소수 2 내지 10의 사슬 연장제의 중합 반응 생성물이고,

상기 폴리에테르계 중합체, 디이소시아네이트 화합물 및 사슬 연장제의 총 사용량 100중량부에 대하여 0.1 내지 20중량부의 유기 염 형태의 정전기 분산 성능 향상제를 더욱 포함하는 다층 구조 투명 시트.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리에테르계 중합체는 수 평균 분자량(Mn)이 500 내지 10,000 이고, 에틸렌옥사이드기를 포함하는 주쇄와 디이소시아네이트와 반응할 수 있는 알코올(-OH) 또는 아민(-NH₂)을 양 말단기로 가지는 것인, 다층 구조 투명 시트.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 주쇄는 에틸렌 옥사이드와 다른 종류의 단량체의 코폴리머이며, 상기 다른 종류의 단량체는 1,2-프로필렌 옥사이드, 1,3-프로필렌 옥사이드, 에피클로로히드린, 1,2-부틸렌옥사이드, 1,3-부틸렌옥사이드, 스티렌옥사이드, 알릴 글리시딜 에테르, n-부틸 글리시딜 에테르, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타아크릴레이트, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 에틸렌 옥사이드 단량체의 함량은 전체 단량체의 10 내지 80 몰%인 것인, 다층 구조 투명 시트.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 디이소시아네이트 화합물은 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트, 1,4-시클로헥실 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌디이소시아네이트, 2,4-톨루엔디이소시아네이트, 2,6-톨루엔디이소시아네이트, 2,2'-메틸렌디페닐렌디이소시아네이트, 2,4'-메틸렌디페닐렌디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌디페닐렌디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 다층 구조 투명 시트.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 사슬 연장제는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,10-데칸디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-시클로헥산-디메탄올, 히드로퀴논 비스(2-히드록시에틸) 에테르, 1,6-헥산 디올, 네오펜틸글리콜, 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌디아민, 이소포론디아민, 에틸렌디아민, N-메틸프로필렌-1,3-디아민, N,N'-디메틸에틸렌디아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 다층 구조 투명 시트.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 디이소시아네이트의 사용량은 상기 사슬연장제 및 상기 폴리에테르계 중합체 전체 1.0몰에 대하여 0.90몰 내지 1.10몰인 것인, 다층 구조 투명 시트.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 사슬 연장제의 사용량은 상기 폴리에테르계 중합체 1몰에 대하여 0.1몰 내지 30몰인 것인, 다층 구조 투명 시트.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 유기염 형태의 정전기 분산 성능 향상제는,

피리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피라지늄, 이미다졸륨, 피라졸륨, 티아졸륨, 옥사졸륨, 트리아졸륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 질소계 양이온; 및

Cl^- , Br^- , F^- , HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , 알칸설포네이트, 아틸설포네이트, 알카릴설포네이트, 퍼플루오로알칸설포네이트, 시아노퍼플루오로알칸설포닐아미드, 비스시아노플루오로알칸설포닐메티드, 비스퍼플루오로알칸설포닐이미드, 비스퍼플루오로알칸설포닐메티드, 트리스퍼플루오로알칸설포닐메티드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이 배위결합되어 있는 것인, 다층 구조 투명 시트.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 투명한 비전도성 고분자 수지는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 글리콜 변성 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 글리콜 변성 폴리시클로헥산테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 투명 ABS(acrylonitrile -butadiene- styrene) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 다층 구조 투명 시트.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 표면층의 두께는 0.05 내지 3mm이고, 상기 배면층의 두께는 0.05 내지 10mm인 것인, 다층 구조 투명 시트.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 다층 구조 투명 시트는, 상기 배면층의 양 면에 상기 표면층이 각각 부착된 형태를 가지는 것인, 다층 구조 투명 시트.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 다층 구조 투명 시트에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 대전 방지 성능뿐 만 아니라, 투명성이 우수한 다층 구조 투명 시트에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 대부분의 플라스틱 표면에는 정전기적 전하(static charge)가 형성되고, 축적된다. 플라스틱 물질은 낮은 전도도를 가지므로, 정전기적 전하가 축적되는 경향이 매우 크며, 이러한 정전기적 전하의 축적은 플라스틱의 가공 및 사용에 있어서, 각종 문제를 야기시키는 원인이 된다. 예를 들면, 낮은 전도도를 지닌 플라스틱으로 필름을 제조할 경우, 정전기적 전하로 인하여 제조된 필름이 서로 부착되는 성질이 강하여, 다음 공정의 수행에 지장을 줄 뿐만 아니라, 먼지 등의 부착으로 상품성이 저하된다. 특히, 전기/전자 산업에서 사용되는 여러 부품들은 미세한 양의 정전기적 전하에 의해서도 심각한 손상을 입을 수 있기 때문에, 이러한 부품들의 보관, 운반 및 조립 공정에서 정전기적 전하의 발생 및 분산 조절은 무엇보다 중요한 요소이다.

[0003] 정전기적 전하의 발생 및 축적을 억제하기 위하여, 다양한 정전기 분산 소재들(electrostatic dissipative materials)이 개발되고 있다. 예를 들면, 저분자량의 음이온 또는 양이온 형태의 대전 방지제를 다양한 고분자 소재에 첨가하여, 정전기 분산 성능을 얻는 방법은 오래 전부터 사용되어 왔다. 하지만 저분자량의 대전방지제는 내열성이 약하기 때문에, 고분자 수지를 가공하는 고온 조건에서 손상되어, 정전기 분산 성능이 저하되는 문제점이 있고, 또한 고분자 수지와와의 상용성이 좋지 않을 경우, 표면으로 용출되기 때문에, 시간이 지남에 따라 정전기 분산 성능이 저하되는 문제점이 있다. 정전기적 전하의 발생 및 축적을 억제하기 위한 다른 방법으로, 전도성 고분자(ICP; Inherently conductive polymer)를 바인더 재료와 함께 용매에 녹인 후, 이를 플라스틱 표면에 코팅하는 방법이 개발되었으나, 이러한 방법은 코팅된 전도성 고분자 물질이 박리되어, 전도도가 쉽게 상실될 뿐만 아니라, 그 두께가 수십 마이크로미터 정도로 매우 얇기 때문에, 진공성형(thermoforming) 등의 공정 중에 코팅 면이 찢어져 전하가 축적되는 핫 스팟(Hot spot)이 발생하는 문제점이 있다. 정전기적 전하의 발생 및 축적을 억제하기 위한 또 다른 방법으로, 금속이나 카본블랙과 같은 유기 또는 무기 충전물(filler)을 고분자 수지에 혼합하여 고분자 복합수지 조성물을 제조하는 방법도 있으나, 충분한 정전기 분산 성능을 얻기 위해서는 전체 고분자 수지에 대하여 10중량% 이상의 충전물을 과량으로 사용해야 하고, 이 경우, 충격 강도 등의 고분자 복합수지 조성물의 기계적 물성이 크게 저하되는 문제점이 있다. 특히 카본 블랙을 포함하는 고분자 복합수지 조성물을 포장용기 등의 용도에 사용할 경우, 카본블랙이 용출되어 포장되는 제품의 표면을 오염시키는 문제점이 있다.

[0004] 상기 문제점들을 극복하기 위하여, 정전기 분산 성능을 갖는 고분자(IDP; Inherently dissipative polymer)와 다른 수지를 블렌드(blend)하여 사용하는 방법도 개발되었으나, 이 경우, 정전기 분산 성능을 갖는 고분자와 타 수지와의 굴절률 차이로 인해, 복합수지의 투명성이 저하되므로, 투명성이 요구되는 용도에는 사용하기 어려운 단점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은, 대전 방지 성능뿐 만 아니라, 투명성이 우수한 다층 구조 투명 시트를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은, 저분자량의 대전방지제를 사용하지 않으므로, 대전방지제가 용출될 우려가 적고, 전도성 고분자층과 비전도성 고분자층의 상용성이 우수하여, 전도성 고분자층과 비전도성 고분자층의 박리 문제가 발생할 우려가 적은, 다층 구조 투명 시트를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 에틸렌 옥사이드를 함유한 열가소성 전도성 폴리우레탄 또는 폴리우레아 수지로 이루어진 표면층; 및 상기 표면층에 부착되어 있으며, 투명한 비전도성 고분자 수지로 이루어진 배면층을 포함하는, 정전기 분산 성능을 가지는 다층 구조 투명 시트를 제공한다.

[0008] 여기서, 상기 폴리우레탄 또는 폴리우레아 수지는, (a) 에틸렌 옥사이드를 함유하며, 이소시아네이트기와 반응하는 폴리에테르계 중합체; (b) 방향족 또는 지방족 디이소시아네이트 화합물; 및 (c) 일차 히드록시기 또는 아민기를 함유하는 탄소수 2 내지 10의 사슬 연장체의 중합 반응 생성물이고, 상기 투명한 비전도성 고분자 수지는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 글리콜 변성 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 글리콜 변성 폴리시클로헥산테레프탈레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 투명 ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 표면층의 두께는 0.05 내지 3mm이고, 상기 배면층의 두께는 0.05 내지 10mm이며, 상기 다층 구조 투명 시트는, 상기 배면층의 양 면에 상기 표면층이 각각 부착된 형태를 가지는 것이, 바람직하다.

효과

[0009] 본 발명에 따른 다층 구조 투명 시트는, 투명성이 우수할 뿐만 아니라, 정전기 분산 성능이 반영구적이고 우수하다. 또한, 본 발명에 따른 다층 구조 투명 시트는, 전도성 고분자층과 비전도성 고분자층의 상용성이 우수하여, 전도성 고분자층과 비전도성 고분자층의 박리 문제가 발생할 우려가 적다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0011] 본 발명에 따른 정전기 분산 성능을 갖는 다층 구조 투명 시트는, 에틸렌 옥사이드를 함유한 열가소성 폴리우레탄(polyurethane) 또는 폴리우레아(polyurea) 수지로 이루어지며, 투명하고 정전기 분산 성능을 갖는 표면층; 및 상기 표면층에 부착되어 있으며, 투명하고 정전기 분산 성능을 갖지 않는 고분자 수지로 이루어진 배면층을 포함한다.

[0012] 본 발명에 따른 다층 구조 투명 시트의 표면층을 이루는 폴리우레탄 또는 폴리우레아는, 반 영구적인 정전기 분산 성능을 갖는, 즉 전도성 열가소성 고분자(IDP; Inherently dissipative polymer) 수지로서, (a) 에틸렌 옥사이드를 함유하며, 이소시아네이트기와 반응하는 폴리에테르계 중합체; (b) 방향족 또는 지방족 디이소시아네이트 화합물; 및 (c) 일차 히드록시기 또는 아민기를 함유하는 탄소수 2 내지 10의 사슬 연장체의 중합 반응 생성물이다. 상기 (a) 폴리에테르계 중합체는, 에틸렌옥사이드기를 포함하는 주쇄와 디이소시아네이트와 반응할 수 있는 알코올(-OH) 또는 아민(-NH₂)을 양 말단기로 가진다. 상기 폴리에테르계 중합체로는, 에틸렌 옥사이드기만으로 주쇄(backbone)가 이루어진 호모폴리머(homopolymer) 형태의 선형중합체 또는 에틸렌 옥사이드와 다른 종류의 단량체들로 주쇄가 이루어진 코폴리머(copolymer)형태의 선형 중합체 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 에틸렌 옥사이드와 함께 코폴리머를 이룰 수 있는 다른 종류의 단량체는 1,2-프로필렌 옥사이드(1,2-propylene oxide), 1,3-프로필렌 옥사이드(1,3-propylene oxide), 에피클로로히드린(epichlorohydrin), 1,2-부틸렌옥사이드(1,2-butylene oxide), 1,3-부틸렌옥사이드(1,3-butylene oxide), 스티렌옥사이드(styrene oxide), 알릴 글리시딜 에테르(allyl glycidyl ether), n-부틸 글리시딜 에테르(n-butyl glycidyl ether), 글리시딜 아크릴레이트(glycidyl acrylate), 글리시딜 메타아크릴레이트(glycidyl methacrylate), 2-에틸헥실 글리시딜 에테르(2-ethylhexyl glycidyl ether), 이들의 혼합물 등이 있다. 이들 폴리에테르계 중합체는 수 평균 분자량(Mn)이 약 500 내지 10,000, 바람직하게는 600 내지 4,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 2,000 이다. 상기 폴리에테르계 중합체의 수 평균 분자량이 500 미만일 경우, 중합된 수지의 정전기 방지 성능이 떨어지며, 수 평균 분자량이 10,000을 초과하면 폴리우레탄 중합 반응이 어려운 문제를 야기할 수 있다. 또한, 상기 에틸렌 옥사이드와 다른 종류의 단량체들이 코폴리머를 형성하는 경우, 상기 에틸렌 옥사이드 단량체의 함량은 전체 단량체(즉, 반복 단위)의 10몰% 이상, 예를 들면, 10 내지 80 몰%이고, 바람직하게는 30몰% 이상, 더욱 바람직하게는 50몰% 이상인 것이 바람직하며, 만일 에틸렌 옥사이드 단량체의 함량이 너무 작으면, 고분자 수지의 전도성이 저하될 우려가 있고, 에틸렌 옥사이드 단량체의 함량이 너무 많으면, 다른 종류의 단량체 첨가로 인한 물성 향상 등의 효과를 충분히 얻지 못할 우려가 있다. 상기 폴리에테르계 중합체의 에틸렌 옥사이드 극성기는 친수성 폴리머를 형성할 수 있기 때문에 반영구적이고, 우수한 전기 전도성을 가진다.

[0013] 상기 (b) 방향족 또는 지방족 디이소시아네이트 화합물의 구체적인 예로는, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(1,6-hexamethylene diisocyanate: HDI), 4,4-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate: H₁₂MDI), 3-이소시아네이트메틸 -3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트(3-isocyanato methyl-3,5,5-trimethyl cyclohexyl isocyanate: IPDI), 1,4-시클로헥실 디이소시아네이트(1,4-cyclohexyl diisocyanate: CHDI), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트(2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate: TMDI) 등의 지방족 이소시아네이트와 1,4-페닐렌디이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate), 2,4-톨루엔디이소시아네이트(2,4-toluene diisocyanate), 2,6-톨루엔디이소시아네이트(2,6-toluene diisocyanate) 및 이들의 혼합물; 2,2'-메틸렌디페닐렌디이소시아네이트(2,2-methylene diphenyl diisocyanate), 2,4'-메틸렌디페닐렌디이소시아네이트(2,4'-methylene diphenyl diisocyanate), 4,4'-메틸렌디페닐렌디이소시아네이트(4,4'-methylene diphenyl diisocyanate) 및 이들의 혼합물; 나프탈렌 디이소시아네이트

(naphthalene diisocyanate) 등과 같은 방향족 이소시아네이트를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 디이소시아네이트 화합물로서 바람직한 것은 4,4'-메틸렌디페닐렌디이소시아네이트 또는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 이다.

[0014] 상기 (c) 사슬 연장제는, 고분자 수지의 주사슬을 연장시키기 위한 물질로서, 2 내지 10개의 탄소 원자를 가지며, 양 말단기에 일차 히드록시기 또는 아민기를 함유하는 화합물이다. 상기 사슬연장제로는 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 프로필렌글리콜(propylene glycol), 디프로필렌글리콜(dipropylene glycol), 1,3-프로판디올(1,3-propanediol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 1,5-펜탄디올(1,5-pentanediol), 1,10-데칸디올(1,10-decanediol), 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(2,2-dimethyl-1,3-propanediol), 1,4-시클로헥산-디메탄올(1,4-cyclohexane dimethaneol), 히드로퀴논 비스(2-히드록시에틸) 에테르(hydroquinone bis(2-hydroxyethyl) ether), 1,6-헥산 디올(1,6-hexanediol), 네오펜틸글리콜(neopentyl glycol) 등의 디올(diol) 또는 1,2-프로필렌디아민(1,2-propylenediamine), 1,3-프로필렌디아민(1,3-propylenediamine), 이소포론디아민(isophoronediamine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), N-메틸프로필렌-1,3-디아민(N-methylpropylene-1,3-diamine), N,N'-디메틸에틸렌디아민(N,N'- dimethylethylenediamine) 등의 디아민(diamine)을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, 1,4-부탄디올을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 사슬 연장제의 사용량은 상기 폴리에테르계 중합체 1몰에 대하여 0.1몰 내지 30몰이고, 바람직하게는 0.1몰 내지 10몰, 더욱 바람직하게는 0.1몰 내지 5몰이다. 또한, 상기 디이소시아네이트의 함량은 상기 사슬연장제와 폴리에테르계 중합체 전체 (즉, 사슬연장제 + 폴리에테르계 중합체) 1.0몰에 대하여, 0.90몰 내지 1.10몰, 바람직하게는 0.92몰 내지 1.05몰, 가장 바람직하게는 0.93몰 내지 1.02몰이다. 여기서, 상기 사슬연장제와 디이소시아네이트의 함량이 상기 범위를 벗어나면, 제조되는 고분자의 물성이 저하되거나, 고분자의 중합이 적절히 이루어지지 못할 우려가 있다.

[0015] 상기 정전기 분산 성능을 갖는 고분자 수지는, 통상적인 폴리우레탄 또는 폴리우레아 중합방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 에틸렌 옥사이드를 함유한 폴리에테르계 중합체; 디이소시아네이트 화합물; 및 사슬 연장제를 원-샷(one-shot) 중합 방법으로 동시에 반응시키거나, 상기 폴리에테르계 중합체와 사슬 연장제를 먼저 블렌딩(blending)한 후, 디이소시아네이트 화합물과 반응시켜 제조 할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 상기 폴리에테르계 중합체와 상기 디이소시아네이트를 먼저 반응시켜 프리폴리머(prepolymer)를 제조한 후, 상기 사슬 연장제와 반응시켜 정전기 분산 성능을 갖는 고분자 수지인 폴리우레탄 또는 폴리우레아를 제조할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 정전기 분산 성능을 갖는 고분자 수지는, 고분자 수지의 정전기 분산성능(전도성)을 더욱 향상시키기 위하여, 상기 폴리에테르계 중합체, 디이소시아네이트 화합물 및 사슬 연장제의 총 사용량 100중량부에 대하여 0.1 내지 20중량부의 무기 염 또는 유기 염 형태의 정전기 분산 성능 향상제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 정전기 분산 성능 향상제는, 상기 고분자 수지의 중합시 첨가되거나, 중합된 고분자 수지에 물리적으로 혼합되어, 고분자 수지 주쇄(backbone)에 분산될 수 있다. 여기서, 상기 무기 염 또는 유기 염 정전기 분산 성능 향상제의 사용량이, 상기 폴리에테르계 중합체, 디이소시아네이트 화합물 및 사슬 연장제의 총 사용량 100중량부에 대하여 0.1중량부 미만이면 정전기 분산 및 전도성 향상 효과가 미미하며, 20중량부를 초과하면, 더 이상의 정전기 분산 및 전도성 향상 효과가 미미할 뿐만 아니라, 고가의 정전기 분산 성능 향상제를 과량 사용함에 따라 제품가격이 상승하고, 수지의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

[0017] 상기 무기염 형태의 정전기 분산 성능 향상제의 예로는 리튬퍼클로레이트(lithium perchlorate: LiClO_4), 리튬헥사플루오로포스페이트(Lithium Hexafluorophosphate: LiPF_6), 리튬 헥사플루오로아센네이트 (lithium hexafluoro arsenate: LiASF_6), 리튬 아이오다이드(Lithium iodide: LiI), 리튬 브로마이드(Lithium bromide: LiBr), 리튬 티오시아네이트(Lithium thiocyanate: LiSCN), 리튬 니트레이트(lithium nitrate: LiNO_3), 리튬설파이드(Lithium Sulfide: Li_2S), 리튬 트리스 (트리플루오로메틸설포닉) 메티드(lithium tris (trifluoromethyl sulfonyl) methide: $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$), 트리플루오로메탄설포닉 산 리튬염(trifluoromethanesulfonic acid lithium salt: LiSO_3CF_3), 리튬 비스트리플루오로메탄설포닉미드

(lithium(bis)trifluoromethane sulfonimide: $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$), 리튬 비스퍼플루오로에탄설폰이미드 (lithium(bis)perfluoroethanesulfonimide: $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$), 5-리티오설폰이소프탈릭산(5-lithiosulfoisophthalic acid), 3,5-디이오도-2-히드록시벤조익 산 리튬염(3,5-diiodo-2-hydroxybenzoic acid lithium salt), 3,5-디이오도살리사이클릭 산 리튬염(3,5-diiodosalicylic acid lithium salt), 베타-히드록시피루빅산 리튬염 수화물(Beta-hydroxypyruvic acid lithium salt hydrate), 카바모일포스페이트 디리튬염 (Carbamoylphosphate dilithium salt), 파라-톨루엔설피닉 산 리튬염(p-toluenesulfinic acid lithium salt), 폴리(에틸렌-코-메타크릴릭산)리튬염(Poly(ethylene-co-methacrylic acid) lithium salt), 무수 톨루엔-4-설피닉 산 리튬염(toluene-4-sulfinic acid lithium salt anhydrous) 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 리튬 비스트리플루오로메탄설폰이미드($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) 또는 리튬 비스퍼플루오로에탄설폰이미드($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0018]

상기 유기 염 형태의 정전기 분산 성능 향상제로는, 질소계 양이온 및 이에 배위결합하는 음이온으로 구성된 이온성 염을 사용할 수 있다. 상기 질소계 양이온으로는, 피리디늄(Pyridinium), 피리다지늄(Pyridazinium), 피리미디늄(Pyrimidinium), 피라지늄(Pyrazinium), 이미다졸륨(Imidazolium), 피라졸륨(Pyrazolium), 티아졸륨(Thiazolium), 옥사졸륨(Oxazolium), 트리아졸륨(Triazolium) 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 이미다졸륨을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 질소계 양이온에 약하게 배위결합하는 음이온으로는, Cl^- , Br^- , F^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , 알칸(alkan)설폰네이트, 아릴(aryl)설폰네이트, 알카릴설폰네이트(alkaryl sulfonate) 등의 유기 음이온 또는 퍼플루오로알칸설폰네이트(perfluoroalkanesulfonates), 시아노퍼플루오로알칸설폰닐아미드(cyanoperfluoroalkanesulfonylamides), 비스시아노퍼플루오로알칸설폰닐메티드(bis(cyano)fluoroalkanesulfonylmethides), 비스퍼플루오로알칸설폰닐메티드(bis(perfluoroalkanesulfonyl)imides), 비스퍼플루오로알칸설폰닐메티드(bis(perfluoroalkanesulfonyl)methides), 트리스퍼플루오로알칸설폰닐메티드(tris(perfluoroalkanesulfonyl)methides) 등의 불화 유기 음이온(fluoroorganic anions)을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 바람직하게는 불화 유기 음이온을 사용할 수 있다. 상기 무기염 또는 유기염 형태의 정전기 분산 성능 향상제를 고분자 수지에 분산시키는 방법은, 압출기(screw extruder) 등 다양한 종류의 혼련기(mixer)를 사용하여 물리적으로 혼련(mixing)하거나, 수지 중합 시 첨가하여 분산시킬 수 있다.

[0019]

본 발명에 따른 다층 구조 투명 시트의 배면층을 이루는 고분자 수지로서, 투명하지만 정전기 분산 성능을 갖지 않는(즉, 비전도성) 고분자 수지로서는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate: PET), 글리콜 변성 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Glycol modified polyethylene terephthalate: PETG), 글리콜 변성 폴리시클로헥산테레프탈레이트 (Glycol modified polycyclohexane terephthalate: PCTG), 폴리메틸메타크릴레이트 (Polymethylmethacrylate: PMMA), 폴리카보네이트(Polycarbonate: PC), 투명 ABS (Transparent acrylonitrile-butadiene-styrene) 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0020]

본 발명에 따른 다층 구조 투명 시트는, 통상의 다양한 방법으로 제조될 수 있으며, 대표적으로, 주 압출기(main extruder)와 보조 압출기(co-extruder)를 사용한 공압출(co-extrusion) 방법으로 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 다층 구조 투명 시트는, 표면층과 배면층이 부착된 형태, 배면층의 양 면에 각각 표면층이 부착된 형태(즉, 표면층-배면층(중간층)-표면층의 구조) 등의 다양한 형태를 가질 수 있다. 본 발명에 따른 다층 구조 투명 시트의 전체 두께는, 그 용도에 따라 달라질 수 있으나, 통상 0.5 내지 10mm, 바람직하게는 1 내지 8mm이며, 표면층의 두께는 0.05 내지 3mm, 바람직하게는 0.1 내지 2mm, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1mm 이고, 상기 배면층 또는 중간층의 두께는 0.05 내지 10mm, 바람직하게는 0.1 내지 8mm, 더욱 바람직하게는 1 내지 6mm 이다. 여기서, 상기 표면층 및 배면층의 두께가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 시트의 투명성 및 대전방지 특성이 동시에 향상되지 않거나, 시트의 물리적 특성이 저하될 우려가 있다. 본 발명에 따른 다층 구조 투명 시트는, 투명성이 요구되며 정전기에 민감한 전기/전자 부품 포장재와 반도체 공장의 클린룸(cleanroom)용 관널 등으로 이용될 수 있다.

[0021] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0022] [비교예 1] 폴리우레탄의 중합

[0023] 수 평균 분자량이 1000인 폴리부틸렌아디페이트 글리콜(Polybutyleneadipate glycol: PBA) 62.9중량%, 4,4-메틸렌비스페닐이소시아네이트(4,4-methylnebis (phenylisocyanate): MDI) 31.5중량% 및 1,4-부탄디올(1,4-butanediol) 5.6중량%를 반죽블록(kneading block)이 전체 스크류(screw) 길이의 30%인 연속식 반응압출기(Werner & Pfleiderer ZSK 58 이축압출기)에 투입하고, 190 ~ 220℃에서 열가소성 폴리우레탄 수지를 중합하였다. 중합시 스크류 회전수는 300 이었으며, 촉매로서 틴디부틸디라우레이트 150ppm을 사용하였다. 상기 연속 반응압출기에서 중합된 폴리우레탄 수지를, 펠레타이저(pelletizer)를 사용하여 펠렛(pellet)형태로 만들었으며, 제습건조기(Conair SC60, Inlet air dew point= -50℃)를 이용하여 70℃에서 5시간 동안 건조하였다. 제조된 펠렛(pellet)을 사출기를 사용하여 사각형태의 시편(150x150x2 mm)으로 제조한 후, ASTM D-257 규정에 따라, 온도 23±1℃, 상대습도 50±15%의 조건에서 24시간 방치한 후, 저항기(Resistivity meter)를 사용하여 표면 저항을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0024] [비교예 2] 폴리우레탄의 중합

[0025] 수 평균 분자량이 1000인 폴리테트라메틸렌글리콜(Polytetramethylene glycol: PTMG) 60.9중량%, 4,4-메틸렌비스페닐이소시아네이트(4,4-methylnebis(phenyl isocyanate): MDI) 32.8중량% 및 1,4-부탄디올(1,4-butanediol) 6.3중량%를 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 시편을 제조한 후, 표면 저항을 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

[0026] [제조예 1] 폴리우레탄의 중합

[0027] 수 평균 분자량이 1500인 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol: PEG) 64.3 중량%, 4,4-메틸렌비스페닐이소시아네이트(4,4-methylnebis(phenylisocyanate): MDI) 29.4중량% 및 1,4-부탄디올(1,4-butanediol) 6.3중량%를 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 시편을 제조한 후, 표면 저항을 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

[0028] [제조예 2] 폴리우레탄의 중합

[0029] 수 평균 분자량이 1500인 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol: PEG) 64.0 중량%, 헥사메틸렌디이소시아네이트(Hexamethylenediisocyanate: HDI) 25.9중량% 및 1,4-부탄디올(1,4-butanediol) 10.1중량%를 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 시편을 제조한 후, 표면 저항을 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

[0030] [제조예 3] 폴리우레탄의 중합

[0031] 수평균 분자량이 1500인 (A) 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol: PEG) 64.3 중량%, (B) 4,4-메틸렌비스페닐이소시아네이트(4,4-methylnebis(phenyl isocyanate): MDI) 29.4중량%, 및 (C) 1,4-부탄디올(1,4-butanediol) 6.3중량%를 사용하고, 상기 전체 화합물 (A+B+C) 100중량부에 대하여 리튬 비스퍼플루오로에탄설펀이미드(lithium (bis)perfluoroethanesulfonimide: LiN(SO₂C₂F₅)₂)를 2.5중량부를 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 시편을 제조한 후, 표면 저항을 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

[0032] [제조예 4] 폴리우레탄의 중합

[0033] 수평균 분자량이 1500인 (A) 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol: PEG) 64.0중량%, (B) 헥사메틸렌디이소시아네이트(Hexamethylenediisocyanate: HDI) 25.9중량% 및 (C) 1,4-부탄디올(1,4-butanediol) 10.1중량%를 사용

하고, 상기 전체 화합물 (A+B+C) 100중량부에 대하여 리튬 비스퍼플루오로에탄설펜이미드(lithium (bis)perfluoroethanesulfonimide: LiN(SO₂C₂F₅)₂)를 1.0 중량부를 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 시편을 제조한 후, 표면 저항을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0034] [제조예 5] 폴리우레탄의 중합

[0035] 수 평균 분자량이 1500인 (A) 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol: PEG) 78.2중량%, (B) 헥사메틸렌디이소시아네이트(Hexamethylenediisocyanate: HDI) 18.3중량% 및 (C) 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 10.1중량%를 사용하고, 상기 전체 화합물 (A+B+C) 100중량부에 대하여 이미다졸륨(imidazolium)계의 양이온과 비스퍼플루오로에탄설펜이미드((bis)perfluoroethanesulfonimide: LiN(SO₂C₂F₅)₂)의 음이온으로 이루어진 유기 염 2.0 중량부를 첨가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 시편을 제조한 후, 표면 저항을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0036]

	비교예 1	비교예 2	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5
폴리부틸렌아디페이트 글리콜 (PBA, Mw=1000)	62.9	-	-	-	-	-	-
폴리테트라메틸렌글리콜 (PTMG, Mw=1000)	-	60.9	-	-	-	-	-
폴리에틸렌글리콜 (PEG, Mw=1500)	-	-	64.3	64.0	64.3	64.0	78.2
4,4-메틸렌비스페닐 이소시아네이트	31.5	32.8	29.4	-	29.4	-	-
1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트	-	-	-	25.9	-	25.9	18.3
1,4-부탄디올	5.6	6.3	6.3	10.1	6.3	10.1	-
에틸렌 글리콜	-	-	-	-	-	-	3.5
리튬 비스퍼플루오로에탄설펜이미드	-	-	-	-	2.5	1.0	-
이미다졸륨+ -N(SO ₂ CF ₃) ₂	-	-	-	-	-	-	2.0
표면저항률 (Ω/sq.)	3.2 E13	1.8 E13	2.4 E11	6.1 E9	5.4 E7	2.7 E7	7.5 E7

[0037] 상기 표 1로부터, 폴리에틸렌글리콜을 사용하여 제조된 제조예 1 내지 5의 열가소성 폴리우레탄은, 폴리부틸렌아디페이트글리콜(비교예 1) 또는 폴리테트라메틸렌글리콜(비교예 2)을 사용하여 제조된 열가소성 폴리우레탄에 비하여, 낮은 표면 저항률을 보임으로써, 정전기 방지 성능이 우수함을 알 수 있다. 특히, 리튬비스퍼플루오로에탄설펜이미드와 같은 리튬 염 또는 이미다졸륨계 유기염을 함유한 폴리우레탄의 경우, 전기적 특성이 월등히 향상됨을 확인할 수 있다.

[0038] [비교예 3] 3층 구조 시트의 제조

[0039] 비교예 1의 열가소성 폴리우레탄 수지가 표면층을 이루고, 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트(Glycol modified polyethylene terephthalate: PETG)가 중간층을 이루는 3층 구조 투명 시트를 보조 압출기(co-extruder)가 달린 시트 압출기(sheet extruder)를 사용하여 제조하였다. 3층 투명 시트의 전체 두께는 3mm 였고, 표면층을 이루는 열가소성 폴리우레탄 수지의 두께는 각각 약 0.3mm 였고, 중간층을 이루는 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지의 두께는 약 2.4mm 였다. 이렇게 제조된 시트를 사용하여 사각형태의 시편(50x50x3 mm)을 제조한 후, 헤이즈미터(Hazemeter)를 사용하여 ASTM D-1003 규정에 따라 광투과도를 측정하였다. 또한, 사각형태의 시편(150x150x3 mm)을 제조한 후, ASTM D-257 규정에 따라 온도 23±1℃, 상대습도 50±15%의 조건에서 24시간 방치한 후, 저항기(Resistivity meter)를 사용하여 표면 저항을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

- [0040] [비교예 4] 3층 구조 시트의 제조
- [0041] 비교예 2의 열가소성 폴리우레탄 수지가 표면층을 이루고, 글리콜 변성 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지가 중간층을 이루는 것을 제외하고는, 상기 비교예 3과 같은 방법으로 시편을 제조한 후, 광투과도와 표면저항률을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0042] [실시예 1] 3층 구조 시트의 제조
- [0043] 제조예 1의 열가소성 폴리우레탄 수지가 표면층을 이루고, 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지가 중간층을 이루는 것을 제외하고는, 상기 비교예 3과 같은 방법으로 시편을 제조한 후, 광투과도와 표면저항률을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0044] [실시예 2] 3층 구조 시트의 제조
- [0045] 제조예 2의 열가소성 폴리우레탄 수지가 표면층을 이루고, 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지가 중간층을 이루는 것을 제외하고는, 상기 비교예 3과 같은 방법으로 시편을 제조한 후, 광투과도와 표면저항률을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0046] [실시예 3] 3층 구조 시트의 제조
- [0047] 제조예 3의 열가소성 폴리우레탄 수지가 표면층을 이루고, 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지가 중간층을 이루는 것을 제외하고는, 상기 비교예 3과 같은 방법으로 시편을 제조한 후, 광투과도와 표면저항률을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0048] [실시예 4] 3층 구조 시트의 제조
- [0049] 제조예 4의 열가소성 폴리우레탄 수지가 표면층을 이루고, 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지가 중간층을 이루는 것을 제외하고는, 상기 비교예 3과 같은 방법으로 시편을 제조한 후, 광투과도와 표면저항률을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0050] [실시예 5] 3층 구조 시트의 제조
- [0051] 제조예 5의 열가소성 폴리우레탄 수지가 표면층을 이루고, 글리콜 변성 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지가 중간층을 이루는 것을 제외하고는, 상기 비교예 3과 같은 방법으로 시편을 제조한 후, 광투과도와 표면저항률을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0052] [실시예 6] 3층 구조 시트의 제조
- [0053] 제조예 3의 열가소성 폴리우레탄 수지가 표면층을 이루고, 글리콜 변성 폴리시클로헥산테레프탈레이트 (Glycol modified polycyclohexane terephthalate: PCTG) 수지가 중간층을 이루는 것을 제외하고는, 상기 비교예 3과 같은 방법으로 시편을 제조한 후, 광투과도와 표면저항률을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0054] [실시예 7] 3층 구조 시트의 제조
- [0055] 제조예 3의 열가소성 폴리우레탄 수지가 표면층을 이루고, 폴리메틸메타아크릴레이트 (Polymethylmethacrylate: PMMA) 수지가 중간층을 이루는 것을 제외하고는, 상기 비교예 3과 같은 방법으로 시편을 제조한 후, 광투과도와 표면저항률을 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0056]

	비교예 3	비교예 4	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
표면층	비교예 1의 폴리우레탄	비교예 2의 폴리우레탄	제조예 1의 폴리우레탄	제조예 2의 폴리우레탄	제조예 3의 폴리우레탄	제조예 4의 폴리우레탄	제조예 5의 폴리우레탄	제조예 3의 폴리우레탄	제조예 3의 폴리우레탄
중간층	PETG	PCTG	PMMA						
광투과도	83	83	87	84	87	84	85	90	91
표면 저항률 (Ωsq.)	3.8 E13	1.5 E13	3.5 E11	8.3 E9	4.2 E7	3.1 E7	8.3 E7	5.3 E7	3.9 E7

[0057]

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 표면층을 우레탄으로 형성하고, 중간층을 투명 고분자 수지로 형성한 다층 시트의 경우, 시트의 투명성이 우수함을 확인할 수 있다. 특히, 폴리에틸렌글리콜을 사용하여 제조된 열가소성 폴리우레탄 수지를 표면층으로 사용할 경우 (실시예 1 ~ 7)의 경우, 표면 저항률이 낮아, 정전기 분산 성능이 우수함을 알 수 있으며, 리튬비스페플루오에탄설폰이미드와 같은 리튬 염 또는 이미다졸륨계 유기염을 함유하는 경우, 전기적 특성이 월등히 향상된다.