



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월04일
(11) 등록번호 10-2574014
(24) 등록일자 2023년08월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) B29C 43/30 (2006.01)
B29C 51/14 (2006.01) B29C 53/04 (2006.01)
B32B 27/22 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) B32B 37/08 (2006.01)
B32B 37/15 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)
C08L 35/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2021.01)
B29C 43/30 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7017273
- (22) 출원일자(국제) 2018년11월29일
심사청구일자 2021년07월05일
- (85) 번역문제출일자 2020년06월16일
- (65) 공개번호 10-2020-0088859
- (43) 공개일자 2020년07월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/043891
- (87) 국제공개번호 WO 2019/107462
국제공개일자 2019년06월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-230264 2017년11월30일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2007326938 A*
(뒷면에 계속)

- (73) 특허권자
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마켄 구라시키키시 사카즈1621
- (72) 발명자
후나자키 가즈오
일본 니이가타켄 다이나이시 구라시키키쵸 2방 28고
주식회사 쿠라레 나이
니노미야 마사토
일본 니이가타켄 다이나이시 구라시키키쵸 2방 28고
주식회사 쿠라레 나이
다가 쇼
일본 니이가타켄 다이나이시 구라시키키쵸 2방 28고
주식회사 쿠라레 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

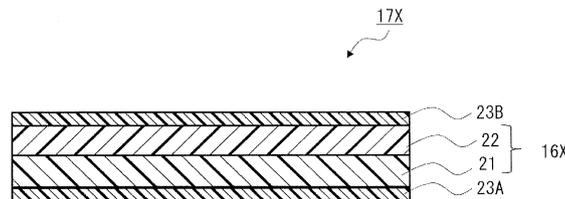
심사관 : 신재경

(54) 발명의 명칭 열성형용 적층판과 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, Re 값과 가열에 의한 Re 값의 저하율이 바람직한 범위 내이며, 열성형 시의 표면 거칠어짐 및 균열이 억제된 열성형용 적층판을 제공한다. 본 발명의 열성형용 적층판은, 폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 메타크릴 수지 함유층이 적층된 압출 수지판과, 경화 피막을 갖는다. 폴리카보네이트 함유층의 유리 전이 온도를 TgA, 메타크릴 수지 함유층의 유리 전이 온도를 TgB 로 한다. 압출 수지판은, 전체의 두께가 0.5 ~ 5.0 mm 이며, TgA 가 120 ~ 150 °C, TgB 가 115 ~ 135 °C, TgA - TgB 가 -5 ~ +20 °C 이며, 115 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내의 온도에서 가열되었을 때에, 가열 전후의 쌍방에 있어서, 적어도 폭 방향의 일부에 있어서 Re 값이 50 ~ 330 nm 이며, 가열 전에 대한 가열 후의 Re 값의 저하율이 35 % 미만이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B29C 51/14 (2013.01)
B29C 53/04 (2013.01)
B32B 27/22 (2013.01)
B32B 27/308 (2013.01)
B32B 27/365 (2013.01)
B32B 37/08 (2013.01)
B32B 37/153 (2020.08)
C08L 33/12 (2013.01)
C08L 35/06 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2014213580 A*
WO2017164276 A1*
JP2010036432 A
KR1020120064624 A
WO2017047560 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 메타크릴 수지 함유층이 적층된 압출 수지판과, 당해 압출 수지판의 적어도 일방의 면에 형성된 경화 피막을 갖는 열성형용 적층판으로서,

상기 폴리카보네이트 함유층은, 폴리카보네이트와 방향족 폴리에스테르의 알로이를 포함하고,

상기 압출 수지판은,

전체의 두께가 0.5 ~ 5.0 mm 이며,

상기 폴리카보네이트 함유층의 유리 전이 온도를 TgA 로 하고, 상기 메타크릴 수지 함유층의 유리 전이 온도를 TgB 로 했을 때, TgA 가 130 ~ 140 °C, TgB 가 120 ~ 130 °C, TgA - TgB 가 -1 ~ +15 °C 이며,

115 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내의 온도에서 60 분간 가열되었을 때에, 가열 전후의 쌍방에 있어서, 적어도 폭 방향의 일부에 있어서 면내의 리타레이션값이 50 ~ 330 nm 이며, 가열 전에 대한 가열 후의 상기 리타레이션값의 저하율이 22 % 이상, 35 % 미만인, 열성형용 적층판.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 압출 수지판은, 가열 전후의 쌍방에 있어서, 적어도 폭 방향의 일부의 면내의 리타레이션값이 80 ~ 250 nm 인, 열성형용 적층판.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방향족 폴리에스테르는, 시클로헥산디메탄올 공중합 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트인, 열성형용 적층판.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 메타크릴 수지 함유층은, 메타크릴산에스테르 단위를 포함하고, 유리 전이 온도가 115 ~ 135 °C 인 메타크릴 수지를 포함하는, 열성형용 적층판.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 메타크릴 수지 함유층은, 메타크릴 수지 5 ~ 80 질량% 와, 방향족 비닐 화합물 단위 및 무수 말레산 단위를 포함하는 공중합체 95 ~ 20 질량% 를 포함하는, 열성형용 적층판.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 공중합체는, 상기 방향족 비닐 화합물 단위 50 ~ 84 질량%, 무수 말레산 단위 15 ~ 49 질량%, 및 메타크릴산에스테르 단위 1 ~ 35 질량% 를 포함하는, 열성형용 적층판.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 공중합체에 포함되는 상기 메타크릴산에스테르 단위가 메타크릴산메틸 단위인, 열성형용 적층판.

청구항 8

폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 메타크릴 수지 함유층이 적층된 압출 수지판과, 당해 압출 수지판의 적어도 일방의 면에 형성된 경화 피막을 갖는 열성형용 적층판의 제조 방법으로서,

상기 폴리카보네이트 함유층은, 폴리카보네이트와 방향족 폴리에스테르의 알로이를 포함하고,

상기 압출 수지판은, 상기 폴리카보네이트 함유층의 유리 전이 온도를 TgA 로 하고, 상기 메타크릴 수지 함유층의 유리 전이 온도를 TgB 로 했을 때, TgA 가 130 ~ 140 °C, TgB 가 120 ~ 130 °C, TgA - TgB 가 -1 ~ +15 °C 이며,

상기 폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 상기 메타크릴 수지 함유층이 적층된 열가소성 수지 적층체를 용융 상태에서 T 다이로부터 공압출하고,

서로 인접하는 3 개 이상의 냉각롤을 사용하고, 상기 용융 상태의 열가소성 수지 적층체를, 제 n 번째 (단, n ≥ 1) 의 냉각롤과 제 n + 1 번째의 냉각롤 사이에 끼워넣고, 제 n + 1 번째의 냉각롤에 감는 조작을 n = 1 내지 복수 회 반복함으로써 냉각하고,

냉각 후에 얻어진 상기 압출 수지판을 인취롤에 의해 인취하는 공정 (X) 와,

상기 압출 수지판의 적어도 일방의 면에 상기 경화 피막을 형성하는 공정 (Y) 를 포함하고,

공정 (X) 에 있어서,

마지막의 상기 냉각롤로부터 박리하는 위치에 있어서의 상기 열가소성 수지 적층체의 전체 온도 (TT) 를, TgA 에 대해 -2 °C 이상으로 하고,

상기 인취롤의 주속도 (V4) 와 제 2 번째의 상기 냉각롤의 주속도 (V2) 의 주속도비 (V4/V2) 를 0.98 이상 1.0 미만으로 하고,

115 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내의 온도에서 60 분간 가열했을 때에, 가열 전후의 쌍방에 있어서, 적어도 폭 방향의 일부에 있어서 면내의 리타레이션값이 50 ~ 330 mm 이며, 가열 전에 대한 가열 후의 상기 리타레이션값의 저하율이 22 % 이상, 35 % 미만인, 열성형용 적층판의 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 열성형용 적층판과 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이, 그리고, 이러한 플랫 패널 디스플레이와 터치 패널 (터치 스크린이라고도 한다) 을 조합한 터치 패널 디스플레이는, 은행 등의 금융 기관의 ATM ; 자동 판매기 ; 휴대전화 (스마트 폰을 포함한다), 태블릿형 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대 정보 단말 (PDA), 디지털 오디오 플레이어, 휴대 게임기, 복사기, 팩스, 및 카 내비게이션 시스템 등의 디지털 정보 기기 등에 사용되고 있다.

[0003] 표면의 찰상 등을 방지하기 위해서, 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이 및 터치 패널 등의 표면에는 투명한 보호판이 설치된다. 종래, 보호판으로는 강화유리가 주로 사용되어 왔지만, 가공성 및 경량화의 관점에서, 투명 수지판의 개발이 실시되고 있다. 보호판에는, 광택, 내찰상성, 및 내충격성 등의 기능이 요구된다.

[0004] 투명 수지계의 보호판으로서, 내충격성이 우수한 폴리카보네이트층과 광택 및 내찰상성이 우수한 메타크릴 수지층을 포함하는 수지판이 검토되고 있다. 이 수지판은, 바람직하게는 공압출 성형에 의해 제조된다. 이 경우, 2 종류의 수지의 특성의 차이에 의해, 얻어지는 수지판에 변형 응력이 남는 경우가 있다. 수지판에 남는 변형 응력은 「잔류 응력」이라고 불리고, 이 잔류 응력을 갖는 수지판에서는 열변화에 의해 휨 등이 생길 우려가 있다.

[0005] 수지판 중의 잔류 응력을 저감하여, 휨의 발생을 억제하는 방법으로서, 특허문헌 1 에는, 압출 성형에 사용되는 냉각 롤의 회전 속도를 조정하는 방법이 개시되어 있다 (청구항 1). 특허문헌 2 에는, 폴리카보네이트와 적층하는 메타크릴 수지로서, 메타크릴산메틸 (MMA) 등의 메타크릴산에스테르와 스티렌 등의 방향족 비닐 단량체를 공중합한 후, 방향족 2 중 결합을 수소화하여 얻어진 수지를 사용하는 방법이 개시되어 있다 (청구항 2).

[0006] 또, 상기 과제를 해결하기 위하여, 메타크릴 수지의 내열성 및 내습성의 향상이 검토되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 3 에는, 폴리카보네이트와 적층하는 메타크릴 수지로서, MMA 단위와, 메타크릴산 (MA) 단위, 아크릴산 (AA) 단위, 말레산 무수물 단위, N-치환 또는 무치환 말레이미드 단위, 글루타르산 무수물 구조 단위, 및 글루타르이미드 구조 단위에서 선택되는 단위를 갖고, 유리 전이 온도가 110 ℃ 이상인 수지를 사용하는 방법이 개시되어 있다 (청구항 1).

[0007] 보호판의 적어도 일방의 면에는, 내찰상성 (하드 코트성) 및/또는 시인성 향상을 위한 저반사성을 갖는 경화 피막을 형성할 수 있다 (특허문헌 4 의 청구항 1, 2, 및 특허문헌 5 의 청구항 1 등).

[0008] 액정 디스플레이용의 보호판은, 액정 디스플레이의 전면 (前面) 측 (시인자 측) 에 설치되고, 시인자는 이 보호판을 통해 액정 디스플레이의 화면을 본다. 여기서, 보호판은 액정 디스플레이로부터의 출사광의 편광성을 거의 변화시키지 않기 때문에, 편광 선글라스 등의 편광 필터를 통해 화면을 보면, 출사광의 편광축과 편광 필터의 투과축이 이루는 각도에 따라서는 화면이 어두워져, 화상의 시인성이 저하하는 경우가 있다. 그래서, 편광 필터를 통해 액정 디스플레이의 화면을 보는 경우의 화상의 시인성 저하를 억제할 수 있는 액정 디스플레이용의 보호판이 검토되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 6 에는, 수지 기관의 적어도 일방의 면에 경화 피막이 형성된 내찰상성 수지판으로 이루어지고, 면내의 리타레이션값 (Re) 이 85 ~ 300 nm 인 액정 디스플레이 보호판이 개시되어 있다 (청구항 1).

[0009] 일반적으로, 압출 수지판에서는 성형 시에 응력이 발생하고, 그것에 의해 분자가 배향하여 리타레이션이 발생하는 경우가 있다 (특허문헌 7 의 단락 0034 를 참조). 또, 복수의 수지층을 포함하는 압출 수지판에서는, 각 수지층의 잔류 응력의 정도가 상이한 경우가 있다. 또, 압출 수지판의 성형에서는, 마지막의 냉각롤로부터 멀어질 때에, 압출 수지판의 표면에 줄무늬상의 결점 (이른바 채터 마크) 이 생겨, 표면성이 저하하는 경우가 있다. 압출 성형에 사용되는 냉각롤 및 인취롤의 회전 속도 등의 제조 조건을 조정함으로써, 성형 시에 발생하는 응력 및 채터 마크를 저감할 수 있다.

[0010] 예를 들어, 압출 수지판의 성형 시에 발생하는 응력을 저감하고, Re 값의 저하를 억제하기 위하여, 특허문헌 7, 8 에는, 폴리카보네이트층의 적어도 편면에 메타크릴 수지층이 적층된 압출 수지판을 공압출 성형할 때에, 복수의 냉각롤과 인취롤의 주속도의 관계, 및 마지막의 냉각롤로부터 박리하는 시점에 있어서의 수지 전체의 온도 등의 제조 조건을 최적화한 압출 수지판의 제조 방법이 개시되어 있다 (특허문헌 7 의 청구항 1, 특허문헌 8 의 청구항 3, 4 등).

[0011] 최근, 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이에서는, 디자인성의 관점에서, 곡면 가공 등의 형상 가공이

실시된 디스플레이가 제안되어 있다. 곡면 가공 등의 형상 가공은 일반적으로, 프레스 성형, 진공 성형, 및 압공 성형 등의 열성형에 의해 실시되고 있다.

[0012] 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이 및 터치 패널 등의 보호판에 관한 것은 아니지만, 본 발명의 관련 기술로서 특허문헌 9 를 들 수 있다. 특허문헌 9 에는, 열성형 시의 응력을 저감하고, 균열 등을 억제하는 구성으로서, 폴리카보네이트 수지층의 일방의 면에, 바람직하게는 아크릴 고무 입자를 포함하는 메타크릴 수지층이 적층되고, 폴리카보네이트의 유리 전이 온도가 130 °C 이하이며, 폴리카보네이트와 메타크릴 수지의 유리 전이 온도의 차가 25 °C 미만인 다층 필름이 개시되어 있다 (청구항 1).

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2007-185956호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2011/145630호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2009-248416호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2004-299199호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2006-103169호
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2010-085978호
- (특허문헌 0007) 국제 공개 제2015/093037호
- (특허문헌 0008) 국제 공개 제2016/038868호
- (특허문헌 0009) 일본 특허 제5617162호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 수지판은, 제조 공정, 열성형 공정, 또는 사용 환경하에 있어서, 고온에 노출될 수 있다.
- [0015] 수지판의 표면에 내찰상성 (하드 코트성) 및/또는 저반사성을 갖는 경화 피막을 형성하는 공정에 있어서는, 수지판이 75 ~ 115 °C 정도의 온도로 가열되는 경우가 있다. 예를 들어, 열경화성의 피막 재료는 경화에 가열을 필요로 하고, 광 경화성의 피막 재료는 광 조사 시에 열을 받는다. 피막 재료가 용제를 포함하는 경우, 용제 건조를 위해서 가열되는 경우가 있다.
- [0016] 곡면 가공 등의 열성형은 일반적으로, 생산성의 관점에서 표면의 경화 피막이 형성된 후에 실시된다. 열성형의 온도는, 지나치게 높으면 경화 피막이 균열될 우려가 있기 때문에, 바람직하게는 100 ~ 145 °C 이다.
- [0017] 또, 카 내비게이션 시스템 등의 차재용 표시 장치, 휴대전화 (스마트 폰을 포함한다) 등에 탑재되는 액정 디스플레이용의 보호판은, 하계 일조하에 대시 보드 상에 배치되는 경우 등, 100 °C 이상의 고온 환경하에서 사용되는 경우가 있을 수 있다.
- [0018] 이와 같이 제조 공정, 열성형 공정, 또는 사용 환경하에서 수지판이 고온에 노출된 경우, 열에 의해 Re 값이 저하하여, 원하는 범위 밖이 될 우려가 있다. Re 값의 열변화는 작은 것이 바람직하다. 또, 열성형 시에 표면 거칠어짐 및 균열이 생기지 않는 것이 바람직하다.
- [0019] 특허문헌 9 에서는, 폴리카보네이트의 유리 전이 온도를 130 °C 이하로 규정하고, 폴리카보네이트와 메타크릴 수지의 유리 전이 온도의 차를 작게 함으로써, 열성형 시의 응력 완화를 도모하고 있지만, 폴리카보네이트의 유리 전이 온도의 하한에 대해 기재가 없다. 특허문헌 9 에 기재된 다층 필름을 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이 및 터치 패널 등의 보호판에 적용하는 경우, 폴리카보네이트의 유리 전이 온도에 따라서는, 경화 피막을 형성하는 공정 등에서 고온하에 노출된 경우에 Re 값이 크게 저하하여 원하는 범위 밖이 될 우려가 있다. Re 값의 열변화는 작은 것이 바람직하지만, 본 발명과는 용도가 상이한 특허문헌 9 에는 Re 값 및 그

열변화에 대해 기재 및 시사가 없고, Re 값의 열변화를 억제하는 수단이 개시되어 있지 않다.

[0020] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 메타크릴 수지 함유층이 적층된 압출 수지판과, 이 압출 수지판의 적어도 일방의 면에 형성된 경화 피막을 갖고, 면내의 리타레이션값(Re)이 액정 디스플레이 등의 플랫폼 패널 디스플레이 및 터치 패널 등의 보호판 등으로서 바람직한 범위 내이며, 가열에 의한 Re 값의 저하율이 작고, 열성형 시의 표면 거칠어짐 및 균열이 억제된 열성형용 적층판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0021] 또한, 본 발명은, 액정 디스플레이 등의 플랫폼 패널 디스플레이 및 터치 패널 등의 보호판으로서 바람직한 것이지만, 임의의 용도에 사용할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 발명은, 이하의 [1] ~ [14]의 열성형용 적층판과 그 제조 방법을 제공한다.

[0023] [1] 폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 메타크릴 수지 함유층이 적층된 압출 수지판과, 당해 압출 수지판의 적어도 일방의 면에 형성된 경화 피막을 갖는 열성형용 적층판으로서,

[0024] 상기 압출 수지판은,

[0025] 전체의 두께가 0.5 ~ 5.0 mm 이며,

[0026] 상기 폴리카보네이트 함유층의 유리 전이 온도를 TgA 로 하고, 상기 메타크릴 수지 함유층의 유리 전이 온도를 TgB 로 했을 때, TgA 가 120 ~ 150 °C, TgB 가 115 ~ 135 °C, TgA - TgB 가 -5 ~ +20 °C 이며,

[0027] 115 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내의 온도에서 가열되었을 때에, 가열 전후의 쌍방에 있어서, 적어도 폭 방향의 일부에 있어서 면내의 리타레이션값이 50 ~ 330 nm 이며, 가열 전에 대한 가열 후의 상기 리타레이션값의 저하율이 35 % 미만인, 열성형용 적층판.

[0028] [2] 상기 압출 수지판은, 115 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내의 온도에서 10 분간 가열되었을 때에, 가열 전후의 쌍방에 있어서, 적어도 폭 방향의 일부의 면내의 리타레이션값이 50 ~ 330 nm 이며, 가열 전에 대한 가열 후의 상기 리타레이션값의 저하율이 35 % 미만인, [1] 의 열성형용 적층판.

[0029] [3] 상기 압출 수지판은, 115 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내의 온도에서 60 분간 가열되었을 때에, 가열 전후의 쌍방에 있어서, 적어도 폭 방향의 일부의 면내의 리타레이션값이 50 ~ 330 nm 이며, 가열 전에 대한 가열 후의 상기 리타레이션값의 저하율이 35 % 미만인, [1] 의 열성형용 적층판.

[0030] [4] 상기 압출 수지판은, 가열 전후의 쌍방에 있어서, 적어도 폭 방향의 일부의 면내의 리타레이션값이 80 ~ 250 nm 인, [1] ~ [3] 중 어느 하나의 열성형용 적층판.

[0031] [5] 상기 압출 수지판은, 가열 전에 대한 가열 후의 상기 리타레이션값의 저하율이 15 % 미만인, [1] ~ [4] 중 어느 하나의 열성형용 적층판.

[0032] [6] 상기 폴리카보네이트 함유층은, 폴리카보네이트와 방향족 폴리에스테르의 알로이를 포함하는, [1] ~ [5] 중 어느 하나의 열성형용 적층판.

[0033] [7] 상기 폴리카보네이트 함유층은, 폴리카보네이트 85 ~ 99 질량부와, 가소제 또는 반가소제 15 ~ 1 질량부를 포함하는, [1] ~ [6] 중 어느 하나의 열성형용 적층판.

[0034] [8] 상기 폴리카보네이트 함유층은, 인산에스테르계 가소제 및 포스파이트계 가소제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 가소제를 포함하는, [7] 의 열성형용 적층판.

[0035] [9] 상기 폴리카보네이트 함유층은, 비페닐 화합물, 터페닐 화합물, 및 폴리카프로락톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 반가소제를 포함하는, [7] 의 열성형용 적층판.

[0036] [10] 상기 메타크릴 수지 함유층은, 메타크릴산에스테르 단위를 포함하고, 유리 전이 온도가 115 ~ 135 °C 인 메타크릴 수지를 포함하는, [1] ~ [9] 중 어느 하나의 열성형용 적층판.

[0037] [11] 상기 메타크릴 수지 함유층은, 메타크릴 수지 5 ~ 80 질량% 와, 방향족 비닐 화합물 단위 및 무수 말레산 단위를 포함하는 공중합체 95 ~ 20 질량% 를 포함하는, [1] ~ [10] 중 어느 하나의 열성형용 적층판.

[0038] [12] 상기 공중합체는, 상기 방향족 비닐 화합물 단위 50 ~ 84 질량%, 무수 말레산 단위 15 ~ 49 질량%, 및

메타크릴산에스테르 단위 1 ~ 35 질량% 를 포함하는, [11] 의 열성형용 적층판.

- [0039] [13] 상기 공중합체에 포함되는 상기 메타크릴산에스테르 단위가 메타크릴산메틸 단위인, [12] 의 열성형용 적층판.
- [0040] [14] 폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 메타크릴 수지 함유층이 적층된 압출 수지판과, 당해 압출 수지판의 적어도 일방의 면에 형성된 경화 피막을 갖는 열성형용 적층판의 제조 방법으로서,
- [0041] 상기 압출 수지판은, 상기 폴리카보네이트 함유층의 유리 전이 온도를 TgA 로 하고, 상기 메타크릴 수지 함유층의 유리 전이 온도를 TgB 로 했을 때, TgA 가 120 ~ 150 °C, TgB 가 115 ~ 135 °C, TgA - TgB 가 -5 ~ +20 °C 이며,
- [0042] 상기 폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 상기 메타크릴 수지 함유층이 적층된 열가소성 수지 적층체를 용융 상태에서 T 다이로부터 공압출하고,
- [0043] 서로 인접하는 3 개 이상의 냉각롤을 이용하고, 상기 용융 상태의 열가소성 수지 적층체를, 제 n 번째 (단, n ≥ 1) 의 냉각롤과 제 n + 1 번째의 냉각롤 사이에 끼우고, 제 n + 1 번째의 냉각롤에 감는 조작을 n = 1 내지 복수회 반복함으로써 냉각하고,
- [0044] 냉각 후에 얻어진 상기 압출 수지판을 인취롤에 의해 인취하는 공정 (X) 와,
- [0045] 상기 압출 수지판의 적어도 일방의 면에 상기 경화 피막을 형성하는 공정 (Y) 를 포함하고,
- [0046] 공정 (X) 에 있어서,
- [0047] 마지막의 상기 냉각롤로부터 박리하는 위치에 있어서의 상기 열가소성 수지 적층체의 전체 온도 (TT) 를, TgA 에 대해 -2 °C 이상으로 하고,
- [0048] 상기 인취롤의 주속도 (V4) 와 제 2 번째의 상기 냉각롤의 주속도 (V2) 주속도비 (V4/V2) 를 0.98 이상 1.0 미만으로 하는, 열성형용 적층판의 제조 방법.

발명의 효과

- [0049] 본 발명에 의하면, 폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 메타크릴 수지 함유층이 적층된 압출 수지판과, 이 압출 수지판의 적어도 일방의 면에 형성된 경화 피막을 갖고, 면내의 리타데이션값 (Re) 이 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이 및 터치 패널 등의 보호판 등으로서 바람직한 범위 내이며, 가열에 의한 Re 값의 저하율이 작고, 열성형 시의 표면 거칠어짐 및 균열이 억제된 열성형용 적층판을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0050] 도 1 은 본 발명에 관련된 제 1 실시형태의 열성형용 적층판의 모식 단면도이다.
- 도 2 는 본 발명에 관련된 제 2 실시형태의 열성형용 적층판의 모식 단면도이다.
- 도 3 은 본 발명에 관련된 일 실시형태의 압출 수지판의 제조 장치의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0051] [열성형용 적층판]
- [0052] 본 발명은, 폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 메타크릴 수지 함유층이 적층된 압출 수지판과, 이 압출 수지판의 적어도 일방의 면에 형성된 경화 피막을 갖는 열성형용 적층판에 관한 것이다. 이 열성형용 적층판은, 열성형에 의해 곡면 가공 등의 형상 가공이 실시된다. 이 열성형용 적층판은, 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이 및 터치 패널 등에 사용되는 곡면 가공 등의 형상 가공이 실시된 보호판 등으로서 바람직하다.
- [0053] 폴리카보네이트 함유층은 폴리카보네이트 (PC) 를 함유하는 층이며, 메타크릴 수지 함유층은 메타크릴 수지 (PM) 를 함유하는 층이다. 폴리카보네이트 (PC) 는 내충격성이 우수하고, 메타크릴 수지 (PM) 는 광택, 투명성, 및 내찰상성이 우수하다. 따라서, 이들 수지를 적층한 압출 수지판을 포함하는 본 발명의 열성형용 적층판은, 광택, 투명성, 내충격성, 및 내찰상성이 우수하다. 또, 본 발명의 열성형용 적층판에 포함되는 압출 수지판은 압출 성형법으로 제조된 것이기 때문에, 생산성이 우수하다.

- [0054] (메타크릴 수지 함유층)
- [0055] 메타크릴 수지 함유층은, 1 종 이상의 메타크릴 수지 (PM) 를 포함한다. 메타크릴 수지 (PM) 는, 바람직하게는 메타크릴산메틸 (MMA) 을 포함하는 1 종 이상의 메타크릴산탄화수소에스테르 (이하, 간단히 메타크릴산에스테르라고도 한다) 에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 단독 중합체 또는 공중합체이다.
- [0056] 메타크릴산에스테르 중의 탄화수소기는, 메틸기, 에틸기, 및 프로필기 등의 비고리형 지방족 탄화수소기여도 되고, 지환식 탄화수소기여도 되고, 페닐기 등의 방향족 탄화수소기여도 된다.
- [0057] 투명성의 관점에서, 메타크릴 수지 (PM) 중의 메타크릴산에스테르 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 특히 바람직하게는 90 질량% 이상이며, 100 질량% 여도 된다.
- [0058] 메타크릴 수지 (PM) 는, 메타크릴산에스테르 이외의 1 종 이상의 다른 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함하고 있어도 된다. 다른 단량체로는, 아크릴산메틸 (MA), 아크릴산에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산 tert-부틸, 아크릴산헥실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 노닐, 아크릴산데실, 아크릴산도데실, 아크릴산스테아릴, 아크릴산 2-하이드록시에틸, 아크릴산 2-하이드록시프로필, 아크릴산 4-하이드록시부틸, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산 2-메톡시에틸, 아크릴산 3-메톡시부틸, 아크릴산트리플루오로메틸, 아크릴산트리플루오로에틸, 아크릴산펜타플루오로에틸, 아크릴산글리시딜, 아크릴산알릴, 아크릴산페닐, 아크릴산톨루릴, 아크릴산벤질, 아크릴산이소보르닐, 및 아크릴산 3-디메틸아미노에틸 등의 아크릴산에스테르를 들 수 있다. 그 중에서도, 입수성의 관점에서, MA, 아크릴산에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산이소부틸, 및 아크릴산 tert-부틸 등이 바람직하고, MA 및 아크릴산에틸 등이 보다 바람직하고, MA 가 특히 바람직하다. 메타크릴 수지 (PM) 에 있어서의 다른 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량은, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 특히 바람직하게는 2 질량% 이하이다.
- [0059] 메타크릴 수지 (PM) 는, 바람직하게는 MMA 를 포함하는 1 종 이상의 메타크릴산에스테르, 및 필요에 따라 다른 단량체를 중합함으로써 얻어진다. 복수종의 단량체를 사용하는 경우에는, 통상, 복수 종의 단량체를 혼합하여 단량체 혼합물을 조제한 후, 중합을 실시한다. 중합 방법으로는 특별히 제한되지 않고, 생산성의 관점에서, 괴상 중합법, 현탁 중합법, 용액 중합법, 및 유화 중합법 등의 라디칼 중합법이 바람직하다.
- [0060] 메타크릴 수지 (PM) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 바람직하게는 40,000 ~ 500,000 이다. Mw 가 40,000 이상임으로써 메타크릴 수지 함유층은 내찰상성 및 내열성이 우수한 것이 되고, Mw 가 500,000 이하임으로써 메타크릴 수지 함유층은 성형성이 우수한 것이 된다.
- [0061] 본 명세서에 있어서, 특별히 명기하지 않는 한, 「Mw」는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 를 사용하여 측정되는 표준 폴리스티렌 환산값이다.
- [0062] 본 명세서에 있어서, 메타크릴 수지 함유층의 유리 전이 온도를 TgB 로 나타낸다. 곡면 가공 등의 열성형에 있어서의 표면 거칠어짐 및 균열 등의 외관 불량을 억제하는 관점에서, TgB 는 115 ~ 135 ℃, 바람직하게는 120 ~ 130 ℃ 이다. TgB 가 지나치게 낮아 열성형 온도가 TgB 에 대해 지나치게 높은 경우, 열성형 시에 메타크릴 수지 함유층의 표면 거칠어짐이 생길 우려가 있다. TgB 가 지나치게 높아 열성형 온도가 TgB 에 대해 지나치게 낮은 경우, 메타크릴 수지 함유층의 균열 등의 외관 불량이 생길 우려가 있다.
- [0063] 또한, 메타크릴 수지 함유층은, 1 종 이상의 메타크릴 수지 (PM) 만으로 이루어지는 층이어도 되고, 1 종 이상의 메타크릴 수지 (PM) 와 1 종 이상의 다른 성분을 포함하는 층이어도 된다. 메타크릴 수지 (PM) 의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 115 ~ 135 ℃, 보다 바람직하게는 120 ~ 130 ℃ 이다. 단, 메타크릴 수지 함유층이 복수의 성분을 포함하는 경우, 층 전체의 TgB 가 115 ~ 135 ℃ 의 범위 내이면, 유리 전이 온도가 115 ~ 135 ℃ 의 범위를 벗어나는 성분이 있어도 된다.
- [0064] <메타크릴 수지 조성물 (MR)>
- [0065] 메타크릴 수지 함유층은, 메타크릴 수지 (PM), 및 필요에 따라 1 종 이상의 다른 중합체를 포함할 수 있다.
- [0066] 예를 들어, 메타크릴 수지 함유층은, 메타크릴 수지 (PM) 와 SMA 수지 (S) 를 포함하는 메타크릴 수지 조성물 (MR) (이하, 간단히 수지 조성물 (MR) 이라고도 한다) 로 이루어질 수 있다.
- [0067] 본 명세서에 있어서 「SMA 수지」란, 1 종 이상의 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위, 및 무수 말레산 (MAH) 을 포함하는 1 종 이상의 산 무수물에서 유래하는 구조 단위를 포함하고, 더욱 바람직하게는 메타크릴산

에스테르에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 공중합체이다.

- [0068] 메타크릴 수지 조성물 (MR) 은 바람직하게는, 메타크릴 수지 (PM) 5 ~ 80 질량% 와, SMA 수지 (S) 95 ~ 20 질량% 를 포함할 수 있다.
- [0069] TgB 를 120 °C 이상으로 하는 등의 관점에서, 수지 조성물 (MR) 중의 메타크릴 수지 (PM) 의 함유량은, 바람직하게는 5 ~ 80 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 55 질량%, 특히 바람직하게는 10 ~ 50 질량% 이다.
- [0070] SMA 수지 (S) 는, 1 종 이상의 방향족 비닐 화합물 및 MAH 를 포함하는 1 종 이상의 산 무수물에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 공중합체이다.
- [0071] 방향족 비닐 화합물로는, 스티렌 (St) ; 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-에틸스티렌, 및 4-tert-부틸스티렌 등의 핵 알킬 치환 스티렌 ; α -메틸스티렌 및 4-메틸- α -메틸스티렌 등의 α -알킬 치환 스티렌 ; 을 들 수 있다. 그 중에서도, 입수성의 관점에서 스티렌 (St) 이 바람직하다. 수지 조성물 (MR) 의 투명성 및 내습성의 관점에서, SMA 수지 (S) 중의 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 50 ~ 85 질량%, 보다 바람직하게는 55 ~ 82 질량%, 특히 바람직하게는 60 ~ 80 질량% 이다.
- [0072] 산 무수물로는 입수성의 관점에서 적어도 무수 말레산 (MAH) 을 이용하고, 필요에 따라, 무수 시트라콘산 및 디메틸 무수 말레산 등의 다른 산 무수물을 사용할 수 있다. 수지 조성물 (MR) 의 투명성 및 내열성의 관점에서, SMA 수지 (S) 중의 산 무수물 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 15 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 18 ~ 45 질량%, 특히 바람직하게는 20 ~ 40 질량% 이다.
- [0073] SMA 수지 (S) 는, 방향족 비닐 화합물 및 산 무수물에 더하여, 1 종 이상의 메타크릴산에스테르 단량체에서 유래하는 구조 단위를 포함할 수 있다. 메타크릴산에스테르로는, MMA, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산페닐, 메타크릴산벤질, 및 메타크릴산 1-페닐에틸 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 알킬기의 탄소수가 1 ~ 7 인 메타크릴산알킬에스테르가 바람직하다. SMA 수지 (S) 의 내열성 및 투명성의 관점에서, MMA 가 특히 바람직하다. 압출 수지판의 굽힘 가공성 및 투명성의 관점에서, SMA 수지 (S) 중의 메타크릴산에스테르 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 1 ~ 35 질량%, 보다 바람직하게는 3 ~ 30 질량%, 특히 바람직하게는 5 ~ 26 질량% 이다. 이 경우에 있어서, 방향족 비닐 화합물 단량체 단위의 함유량은 바람직하게는 50 ~ 84 질량%, 산 무수물 단량체 단위의 함유량은 바람직하게는 15 ~ 49 질량% 이다.
- [0074] SMA 수지 (S) 는, 방향족 비닐 화합물, 산 무수물, 및 메타크릴산에스테르 이외의 다른 단량체에서 유래하는 구조 단위를 가지고 있어도 된다. 다른 단량체로는, 메타크릴 수지 (PM) 의 설명에 있어서 상기 서술한 것을 사용할 수 있다. SMA 수지 (S) 중의 다른 단량체 단위의 함유량은, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 특히 바람직하게는 2 질량% 이하이다.
- [0075] SMA 수지 (S) 는, 방향족 비닐 화합물, 산 무수물, 필요에 따라 메타크릴산에스테르, 및 필요에 따라 다른 단량체를 중합함으로써 얻어진다. 이 중합에 있어서는, 통상, 복수 종의 단량체를 혼합하여 단량체 혼합물을 조제한 후, 중합을 실시한다. 중합 방법은 특별히 제한되지 않고, 생산성의 관점에서, 피상 중합법 및 용액 중합법 등의 라디칼 중합법이 바람직하다.
- [0076] SMA 수지 (S) 의 Mw 는, 바람직하게는 40,000 ~ 300,000 이다. Mw 가 40,000 이상임으로써 메타크릴 수지 함유층은 내찰상성 및 내충격성이 우수한 것이 되고, Mw 가 300,000 이하임으로써 메타크릴 수지 함유층은 성형성이 우수한 것이 된다.
- [0077] TgB 를 120 °C 이상으로 하는 등의 관점에서, 수지 조성물 (MR) 중의 SMA 수지 (S) 의 함유량은, 바람직하게는 20 ~ 95 질량%, 보다 바람직하게는 45 ~ 95 질량%, 특히 바람직하게는 50 ~ 90 질량% 이다.
- [0078] 수지 조성물 (MR) 은 예를 들어, 메타크릴 수지 (PM) 와 SMA 수지 (S) 를 혼합하여 얻어진다. 혼합법으로는, 용융 혼합법 및 용액 혼합법 등을 들 수 있다. 용융 혼합법에서는, 단축 또는 다축의 혼련기 ; 오픈 롤, 뱅버리 믹서, 및 니더 등의 용융 혼련기 등을 이용하고, 필요에 따라 질소 가스, 아르곤 가스, 및 헬륨 가스 등의 불활성 가스 분위기하에서 용융 혼련을 실시할 수 있다. 용액 혼합법에서는, 메타크릴 수지 (A) 와 SMA 수지 (S) 를, 톨루엔, 테트라하이드로푸란, 및 메틸에틸케톤 등의 유기 용매에 용해시켜 혼합할 수 있다.
- [0079] 일 실시형태에 있어서, 메타크릴 수지 함유층은, 메타크릴 수지 (PM), 및 필요에 따라 1 종 이상의 다른 중합체

를 포함할 수 있다.

- [0080] 다른 실시형태에 있어서, 메타크릴 수지 함유층은 메타크릴 수지 조성물 (MR) 로 이루어지고, 메타크릴 수지 조성물 (MR) 은, 메타크릴 수지 (PM), SMA 수지 (S), 및 필요에 따라 1 종 이상의 다른 중합체를 포함할 수 있다.
- [0081] 다른 중합체로는 특별히 제한되지 않고, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 및 폴리아세탈 등의 다른 열가소성 수지 ; 페놀 수지, 멜라민 수지, 실리콘 수지, 및 에폭시 수지 등의 열경화성 수지 등을 들 수 있다. 메타크릴 수지 함유층 중의 다른 중합체의 함유량은, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 특히 바람직하게는 2 질량% 이하이다.
- [0082] 메타크릴 수지 함유층은 필요에 따라, 각종 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제로는, 산화 방지제, 열열화 방지제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 활제, 이형제, 고분자 가공 보조제, 대전 방지제, 난연제, 염료·안료, 광 확산제, 광택 제거제, 코어 셸 입자 및 블록 공중합체 등의 내충격성 개질제, 및 형광체 등을 들 수 있다. 첨가제의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 적절히 설정할 수 있다. 메타크릴 수지 함유층을 구성하는 수지 100 질량부에 대해, 예를 들어, 산화 방지제의 함유량은 0.01 ~ 1 질량부, 자외선 흡수제의 함유량은 0.01 ~ 3 질량부, 광 안정제의 함유량은 0.01 ~ 3 질량부, 활제의 함유량은 0.01 ~ 3 질량부, 염료·안료의 함유량은 0.01 ~ 3 질량부가 바람직하다.
- [0083] 메타크릴 수지 (PM) 에 다른 중합체 및/또는 첨가제를 함유시키는 경우, 첨가 타이밍은 메타크릴 수지 (PM) 의 중합 시여도 되고 중합 후여도 된다.
- [0084] 메타크릴 수지 조성물 (MR) 에 다른 중합체 및/또는 첨가제를 함유시키는 경우, 첨가 타이밍은, 메타크릴 수지 (PM) 및/또는 SMA 수지 (S) 의 중합 시여도 되고, 이들 수지의 혼합 시 또는 혼합 후여도 된다.
- [0085] 가열 용융 성형의 안정성의 관점에서, 메타크릴 수지 함유층의 구성 수지의 벨트 플로우 레이트 (MFR) 는, 바람직하게는 1 ~ 10 g/10 분, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 7 g/10 분, 특히 바람직하게는 2 ~ 4 g/10 분이다. 본 명세서에 있어서, 특별히 명기하지 않는 한, 메타크릴 수지 함유층의 구성 수지의 MFR 은, 벨트 인덱서를 사용하여, 온도 230 °C, 3.8 kg 하중하에서 측정되는 값이다.
- [0086] (폴리카보네이트 함유층)
- [0087] 폴리카보네이트 함유층은, 1 종 이상의 폴리카보네이트 (PC) 를 포함한다. 폴리카보네이트 (PC) 는, 바람직하게는 1 종 이상의 2 가 페놀과 1 종 이상의 카보네이트 전구체를 공중합하여 얻어진다. 제조 방법으로는, 2 가 페놀의 수용액과 카보네이트 전구체의 유기 용매 용액을 계면에서 반응시키는 계면중합법, 및, 2 가 페놀과 카보네이트 전구체를 고온, 감압, 무용매 조건하에서 반응시키는 에스테르 교환법 등을 들 수 있다.
- [0088] 2 가 페놀로는, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 (통칭 비스페놀 A), 1,1-비스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로hex산, 2,2-비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-하이드록시페닐)프로판, 비스(4-하이드록시페닐)술폰, 및 비스(4-하이드록시페닐)술폰 등을 들 수 있고, 그 중에서도 비스페놀 A 가 바람직하다. 카보네이트 전구체로는, 포스겐 등의 카르보닐할라이드 ; 디페닐카보네이트 등의 카보네이트에스테르 ; 2 가 페놀의 디할로포르메이트 등의 할로포르메이트 ; 등을 들 수 있다.
- [0089] 폴리카보네이트 (PC) 의 Mw 는, 바람직하게는 10,000 ~ 100,000, 보다 바람직하게는 20,000 ~ 70,000 이다. Mw 가 10,000 이상임으로써 폴리카보네이트 함유층은 내충격성 및 내열성이 우수한 것이 되고, Mw 가 100,000 이하임으로써 폴리카보네이트 함유층은 성형성이 우수한 것이 된다.
- [0090] 폴리카보네이트 (PC) 는 시판품을 사용해도 된다. 스미카 스타이론 폴리카보네이트 주식회사 제조 「칼리버 (등록상표)」 및 「SD 폴리카 (등록상표)」, 미츠비시 엔지니어링 플라스틱 주식회사 제조 「유필론/노바텍스 (등록상표)」, 이데미츠 흥산 주식회사 제조 「타플론 (등록상표)」, 및 테이진 카세이 주식회사 제조 「팬라이트 (등록상표)」 등을 들 수 있다.
- [0091] 본 명세서에 있어서, 폴리카보네이트 함유층의 유리 전이 온도를 TgA 로 나타낸다. 압출 수지판의 Re 값의 열변화의 억제 및 곡면 가공 등의 열성형성의 관점에서, TgA 는 120 ~ 150 °C, 바람직하게는 130 ~ 140 °C 이다. TgA 가 120 °C 미만에서는, 제조 공정, 열성형 공정, 또는 사용 환경하에서 수지판이 고온에 노출된 경우에 면내의 리타데이션값 (Re) 이 크게 저하할 우려가 있다. TgA 가 150 °C 초과에서는, 열성형 시의 성형 온도를 높게 할 필요가 있어, 수지판의 적어도 일방의 면에 형성된 경화 피막에 균열 등의 외관 불량 발생

우려가 있다.

- [0092] 또한, 폴리카보네이트 함유층은, 1 종 이상의 폴리카보네이트 (PC) 만으로 이루어지는 층이어도 되고, 1 종 이상의 폴리카보네이트 (PC) 와 1 종 이상의 다른 성분을 포함하는 층이어도 된다. 폴리카보네이트 (PC) 의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 120 ~ 150 °C, 보다 바람직하게는 130 ~ 140 이다. 단, 폴리카보네이트 함유층이 복수의 성분을 포함하는 경우, 층 전체의 TgA 가 120 ~ 150 °C 의 범위 내이면, 유리 전이 온도가 120 ~ 150 °C 의 범위를 벗어나는 성분이 있어도 된다.
- [0093] 폴리카보네이트 함유층과 메타크릴 수지 함유층의 유리 전이 온도차 (TgA - TgB) 가 마이너스 측으로 과대에서는, 압출 수지판이 고온에 노출되었을 때에 메타크릴 수지 함유층에 가해지는 응력이 커진다. 예를 들어, 열성형 시에 메타크릴 수지 함유층에 가해지는 응력이 커져, 메타크릴 수지 함유층의 균열이 생길 우려가 있다. 고온에 노출되었을 때에 메타크릴 수지 함유층에 가해지는 응력을 저감하는 관점, 예를 들어, 열성형 시의 응력을 저감하여, 메타크릴 수지 함유층의 균열을 억제하는 관점에서, TgA - TgB 는 -5 °C 이상, 바람직하게는 -1 °C 이상이다.
- [0094] 유리 전이 온도차 (TgA - TgB) 가 플러스 측으로 과대에서는, 곡면 가공 등의 열성형 가능한 온도에서는, 메타크릴 수지 함유층에 가해지는 온도가 메타크릴 수지 함유층의 유리 전이 온도 (TgB) 보다 대폭 높아질 우려가 있다. 열성형 온도가 TgB 보다 지나치게 높은 경우, 표면 거칠어짐 등이 생겨 표면성이 악화될 우려가 있다. 고온에 노출되었을 때에 메타크릴 수지 함유층의 표면성의 악화를 억제하는 관점에서, TgA - TgB 는 +20 °C 이하, 바람직하게는 15 °C 이하이다.
- [0095] 일반적인 폴리카보네이트 (PC) 의 유리 전이 온도는 150 °C 정도이다. 폴리카보네이트 (PC) 단독을 사용하는 경우보다 낮은 TgA, 예를 들어 120 ~ 145 °C 의 TgA 를 실현할 수 있는 양태로서, 폴리카보네이트 함유층이 폴리카보네이트 (PC) 와 방향족 폴리에스테르의 알로이를 포함하는 제 1 양태, 및, 폴리카보네이트 함유층이 폴리카보네이트 (PC) 와 가소제 또는 반가소제를 포함하는 제 2 양태를 들 수 있다. 제 2 양태에 있어서, 폴리카보네이트 함유층은, 폴리카보네이트 (PC) 85 ~ 99 질량부와, 가소제 또는 반가소제 15 ~ 1 질량부를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0096] <방향족 폴리에스테르>
- [0097] 방향족 폴리에스테르로는 예를 들어, 방향족 디카르복실산 성분과 디올 성분의 중축합물을 들 수 있다.
- [0098] 대표적인 방향족 디카르복실산 성분으로는, 테레프탈산, 이소프탈산, 및 나프탈렌디카르복실산 등을 들 수 있다. 다른 디카르복실산 성분으로는, 옥살산, 말론산, 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바크산, 네오펜틸산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 디페닐에테르디카르복실산, 및 p-옥시벤조산 등을 들 수 있다. 이들은 1 종 또는 2 종 이상 사용할 수 있다.
- [0099] 대표적인 디올 성분으로는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 및 시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다. 다른 디올 성분으로는, 프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 폴리알킬렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 글리세린, 펜타에리트리톨, 트리메틸올, 메톡시폴리알킬렌글리콜 등을 들 수 있다. 이들은 1 종 또는 2 종 이상 사용할 수 있다.
- [0100] 방향족 폴리에스테르의 대표예로는, 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 중축합물인 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 를 들 수 있다. 테레프탈산 및 에틸렌글리콜과, 다른 디카르복실산 성분 및/또는 다른 디올 성분을 사용한 공중합 폴리에스테르도 바람직하다.
- [0101] 방향족 폴리에스테르의 다른 대표예로는, 테레프탈산 또는 테레프탈산디메틸과 1,4-부탄디올의 중축합물인 폴리부틸렌테레프탈레이트 (PBT) 등을 들 수 있다. 테레프탈산 및 1,4-부탄디올과, 다른 디카르복실산 성분 및/또는 다른 디올 성분을 사용한 공중합 폴리에스테르도 바람직하다.
- [0102] 그 중에서도, PET 에 있어서의 에틸렌글리콜의 일부, 바람직하게는 55 ~ 75 몰%, 보다 바람직하게는 50 ~ 75 몰% 로 시클로헥산디메탄올 (1,4-CHDM) 을 병용한 공중합 폴리에스테르 (PCTG), 및, PBT 에 있어서의 테레프탈산의 일부, 바람직하게는 10 ~ 30 몰% 로 이소프탈산을 병용한 공중합 폴리에스테르 (PCTG), 및 이들의 조합 등이 바람직하다. 이들 공중합 폴리에스테르는, 폴리카보네이트와 용융 블렌드함으로써, 완전 상용하여 폴리머 알로이화할 수 있다. 또, 이 폴리머 알로이화에 의해, 유리 전이 온도를 효과적으로 낮출 수 있다.
- [0103] <가소제>

- [0104] 가소제로는 특별히 제한되지 않고, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리스(2-에틸헥실)포스페이트, 트리페닐포스테이트, 트리카레실포스페이트, 트리카실레닐포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 및 2-에틸헥실디페닐포스페이트 등의 인산에스테르계 화합물 ; 이들 인산 에스테르계 화합물에 대응하는 포스파이트계 화합물 ; 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 비스(2-에틸헥실프탈레이트), 디소데실프탈레이트, 부틸벤질프탈레이트, 디소노닐프탈레이트, 및 에틸프탈릴에틸글리콜레이트 등의 프탈산에스테르계 화합물 ; 트리스(2-에틸헥실)트리멜리테이트 등의 트리멜리트산에스테르계 화합물 ; 디메틸아디페이트, 디부틸아디페이트, 디소부틸아디페이트, 비스(2-에틸헥실)아디페이트, 디이소노닐아디페이트, 디소데실아디페이트, 디소데실아디페이트, 비스(부틸디글리콜)아디페이트, 비스(2-에틸헥실)아젤레이트, 디메틸세바케이트, 디부틸세바케이트, 비스(2-에틸헥실)세바케이트, 및 디에틸숙시네이트 등의 지방족 2 염기산 에스테르계 화합물 ; 이들 지방족 2 염기산 에스테르계 화합물에 포함되는 지방족 2 염기산 단위를 포함하는 폴리에스테르계 화합물 ; 메틸아세틸리시놀레이트 등의 리시놀산에스테르계 화합물 ; 트리아세틴, 및 옥틸아세테이트 등의 아세트산에스테르계 화합물 ; N-부틸벤젠술폰아미드 등의 술폰아미드계 화합물 ; 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리카보네이트와의 상용성이 양호한 점, 상용 후의 수지의 투명성이 양호한 점에서, 인산에스테르계 화합물, 특히 크레실디페닐포스페이트 (CDP) 및 트리카레실포스페이트 (TCP) 등이 바람직하다.
- [0105] <반가소제>
- [0106] 반가소제로는 특별히 제한되지 않고, 공업적으로 입수 가능한 비페닐 화합물 및 터페닐 화합물 등을 사용할 수 있다. 비페닐 화합물은 2 개의 벤젠 고리가 결합한 화합물이며, 터페닐 화합물은 3 개의 벤젠 고리가 결합한 화합물이다. 반가소제로서 폴리카프로락톤을 사용할 수도 있다.
- [0107] 폴리카보네이트 함유층은 필요에 따라, 1 종 이상의 다른 중합체 및/또는 각종 첨가제를 포함할 수 있다. 다른 중합체 및 각종 첨가제로는, 메타크릴 수지 함유층의 설명에 있어서 상기 서술한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다. 폴리카보네이트 함유층 중의 다른 중합체의 함유량은, 바람직하게는 15 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 특히 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 첨가제의 함유량은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 적절히 설정할 수 있다. 폴리카보네이트 (PC) 100 질량부에 대해, 산화 방지제의 함유량은 0.01 ~ 1 질량부, 자외선 흡수제의 함유량은 0.01 ~ 3 질량부, 광 안정제의 함유량은 0.01 ~ 3 질량부, 활제의 함유량은 0.01 ~ 3 질량부, 염료·안료의 함유량은 0.01 ~ 3 질량부가 바람직하다.
- [0108] 폴리카보네이트 (PC) 에 다른 중합체 및/또는 첨가제를 첨가시키는 경우, 첨가 타이밍은, 폴리카보네이트 (PC) 의 중합 시여도 되고 중합 후여도 된다.
- [0109] 가열 용융 성형의 안정성의 관점에서, 폴리카보네이트 함유층의 구성 수지의 MFR 은, 바람직하게는 1 ~ 30 g/10 분, 보다 바람직하게는 3 ~ 20 g/10 분, 특히 바람직하게는 5 ~ 10 g/10 분이다. 본 명세서에 있어서, 폴리카보네이트 함유층의 구성 수지의 MFR 은, 특별히 명기하지 않는 한, 멜트 인덱서를 사용하여, 온도 300 ℃, 1.2 kg 하중하의 조건에서 측정되는 값이다.
- [0110] (각 층 및 압출 수지판의 두께)
- [0111] 본 발명의 열성형용 적층판에 사용되는 압출 수지판의 전체의 두께 (t) 는, 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 및 터치 패널 디스플레이 등의 보호판 등의 용도에서는, 바람직하게는 0.5 ~ 5.0 mm, 보다 바람직하게는 0.8 ~ 3.0 mm 이다. 지나치게 얇으면 강성이 불충분해질 우려가 있고, 지나치게 두꺼우면 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 및 터치 패널 디스플레이 등의 경량화의 방해가 될 우려가 있다.
- [0112] 메타크릴 수지 함유층의 두께는 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는 40 ~ 200 μ m, 보다 바람직하게는 50 ~ 150 μ m, 특히 바람직하게는 60 ~ 100 μ m 이다. 지나치게 얇으면 내찰상성이 열등하고, 지나치게 두꺼우면 충격성이 열등할 우려가 있다. 폴리카보네이트 함유층의 두께는, 바람직하게는 0.3 ~ 4.9 mm, 보다 바람직하게는 0.6 ~ 2.9 mm 이다.
- [0113] (경화 피막)
- [0114] 본 발명의 열성형용 적층판은, 적어도 일방의 최표면에 경화 피막을 갖는다. 경화 피막은 내찰상성 층 또는 시인성 향상 효과를 위한 저반사성 층으로서 기능할 수 있다. 경화 피막은 공지 방법으로 형성할 수 있다 (「배경 기술」의 항에서 예시한 특허문헌 4, 5 등을 참조 요망.).
- [0115] 내찰상성 (하드 코트성) 경화 피막 (내찰상성 층) 의 두께는, 바람직하게는 2 ~ 30 μ m, 보다 바람직하게는 5

~ 20 μm 이다. 지나치게 얇으면 표면 경도가 불충분해지고, 지나치게 두꺼우면 제조 공정 중의 절곡에 의해 균열이 발생할 우려가 있다.

[0116] 저반사성 경화 피막 (저반사성층) 의 두께는, 바람직하게는 80 ~ 200 nm, 보다 바람직하게는 100 ~ 150 nm 이다. 지나치게 얇아도 지나치게 두꺼워도 저반사 성능이 불충분해질 우려가 있다.

[0117] (적층 구조)

[0118] 본 발명의 열성형용 적층판은, 폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 메타크릴 수지 함유층이 적층된 압출 수지판을 포함하고, 이 압출 수지판의 적어도 일방의 면에 경화 피막을 갖는 것이면, 다른 수지층을 가지고 있어도 된다. 본 발명의 열성형용 적층판에 포함되는 압출 수지판의 적층 구조로는, 폴리카보네이트 함유층-메타크릴 수지 함유층의 2 층 구조 ; 메타크릴 수지 함유층-폴리카보네이트 함유층-메타크릴 수지 함유층의 3 층 구조 ; 메타크릴 수지 함유층-폴리카보네이트 함유층-다른 수지층의 3 층 구조 ; 다른 수지층-메타크릴 수지 함유층-폴리카보네이트 함유층의 3 층 구조 ; 등을 들 수 있다.

[0119] 도 1, 도 2 는, 본 발명에 관련된 제 1, 제 2 실시형태의 열성형용 적층판의 모식 단면도이다. 도면 중, 부호 17X, 17Y 는 열성형용 적층판, 부호 16X, 16Y 는 압출 수지판, 부호 21 은 폴리카보네이트 함유층, 부호 22, 22A, 22B 는 메타크릴 수지 함유층, 부호 23A, 23B 는 경화 피막을 나타낸다. 제 1 실시형태의 열성형용 적층판 (17X) 은, 폴리카보네이트 함유층 (21)-메타크릴 수지 함유층 (22) 의 2 층 구조를 갖는 압출 수지판 (16X) 의 양면에 각각 경화 피막 (23A, 23B) 이 형성된 것이다. 제 2 실시형태의 열성형용 적층판 (17Y) 은, 제 1 메타크릴 수지 함유층 (22A)-폴리카보네이트 함유층 (21)-제 2 메타크릴 수지 함유층 (22B) 의 3 층 구조를 갖는 압출 수지판 (16Y) 의 양면에 각각 경화 피막 (23A, 23B) 이 형성된 것이다. 또한, 압출 수지판 및 열성형용 적층판의 구성은, 적절히 설계 변경이 가능하다. 예를 들어, 제 1, 제 2 실시형태의 열성형용 적층판에 있어서, 경화 피막은, 압출 수지판의 일방의 면에만 형성되어 있어도 된다.

[0120] [열성형용 적층판의 제조 방법]

[0121] 이하, 상기 구성의 본 발명의 열성형용 적층판의 제조 방법의 바람직한 양태에 대해 설명한다. 본 발명의 열성형용 적층판은 공지 방법에 의해 제조할 수 있고, 바람직하게는 공압출 성형을 포함하는 제조 방법에 의해 제조된다.

[0122] (공정 (X))

[0123] 폴리카보네이트 함유층 및 메타크릴 수지 함유층의 구성 수지는 각각 가열 용융되어, 폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 메타크릴 수지 함유층이 적층된 열가소성 수지 적층체의 상태에서, 폭이 넓은 토출구를 갖는 T 다이로부터 용융 상태로 공압출된다.

[0124] 폴리카보네이트 함유층용 및 메타크릴 수지 함유층용의 용융 수지는, 적층 전에 필터에 의해 용융 여과하는 것이 바람직하다. 용융 여과한 각 용융 수지를 사용하여 다층 성형함으로써, 이물질 및 겔에서 기인하는 결점이 적은 압출 수지판이 얻어진다. 필터의 여재는, 사용 온도, 점도, 및 여과 정밀도 등에 따라 적절히 선택된다. 예를 들어, 유리 섬유 등으로 이루어지는 부직포 ; 폐놀 수지 함침 셀룰로오스제의 시트상물 ; 금속 섬유 부직포 소결 시트상물 ; 금속 분말 소결 시트상물 ; 철망 ; 및 이들의 조합 등을 들 수 있다. 그 중에서도 내열성 및 내구성의 관점에서, 금속 섬유 부직포 소결 시트상물을 복수 장 적층한 필터가 바람직하다. 필터의 여과 정밀도는 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는 30 μm 이하, 보다 바람직하게는 15 μm 이하, 특히 바람직하게는 5 μm 이하이다.

[0125] 적층 방식으로는, T 다이 유입 전에 적층하는 피드 블록 방식, 및 T 다이 내부에서 적층하는 멀티 매니폴드 방식 등을 들 수 있다. 압출 수지판의 층 간의 계면 평활성을 높이는 관점에서, 멀티 매니폴드 방식이 바람직하다.

[0126] T 다이로부터 공압출된 용융 상태의 열가소성 수지 적층체는, 복수의 냉각롤을 사용하여 냉각된다. 본 발명에서는, 서로 인접하는 3 개 이상의 냉각롤을 사용하고, 용융 상태의 열가소성 수지 적층체를, 제 n 번째 (단, $n \geq 1$) 의 냉각롤과 제 n + 1 번째의 냉각롤 사이에 끼워넣고, 제 n + 1 번째의 냉각롤에 감는 조작을 n = 1 내지 복수 회 반복함으로써 냉각한다. 예를 들어, 3 개의 냉각롤을 사용하는 경우, 반복 횟수는 2 회이다.

[0127] 냉각롤로는, 금속롤 및 외주부에 금속계 박막을 구비한 탄성롤 (이하, 금속 탄성롤이라고도 한다) 등을 들 수 있다. 금속롤로는, 드릴드 롤 및 스피어럴 롤 등을 들 수 있다. 금속롤의 표면은, 경면이어도 되고, 무늬 또는 요철 등을 가지고 있어도 된다. 금속 탄성롤은 예를 들어, 스테인리스강 등으로 이루어지는

축물과, 이 축물의 외주면을 덮는 스테인리스강 등으로 이루어지는 금속제 박막과, 이들 축물 및 금속제 박막 사이에 봉입된 유체로 이루어지고, 유체의 존재에 의해 탄성을 나타낼 수 있다. 금속제 박막의 두께는 바람직하게는 2 ~ 5 mm 정도이다. 금속제 박막은, 굴곡성 및 가요성 등을 갖는 것이 바람직하고, 용접 이음부가 없는 심리스 구조인 것이 바람직하다. 이와 같은 금속제 박막을 구비한 금속 탄성롤은, 내구성이 우수함과 함께, 금속제 박막을 경면화하면 통상적인 경면롤과 동일한 취급이 가능하여, 금속제 박막에 무늬 및 요철 등을 부여하면 그 형상을 전사할 수 있는 롤이 되므로, 사용하기 편리하다.

[0128] 냉각 후에 얻어진 압출 수지판은, 인취롤에 의해 인취된다. 이상의 공압출, 냉각, 및 인취의 공정은, 연속적으로 실시된다. 또한, 본 명세서에서는, 주로 가열 용융 상태의 것을 「열가소성 수지 적층체」로 표현하고, 고화한 것을 「압출 수지판」으로 표현하고 있지만, 양자 간에 명확한 경계는 없다.

[0129] 도 3 에, 일 실시형태로서, T 다이 (11), 제 1 ~ 제 3 냉각롤 (12 ~ 14), 및 1 쌍의 인취롤 (15) 을 포함하는 제조 장치의 모식도를 나타낸다. T 다이 (11) 로부터 공압출된 열가소성 수지 적층체는 제 1 ~ 제 3 냉각롤 (12 ~ 14) 을 사용하여 냉각되고, 1 쌍의 인취롤 (15) 에 의해 인취된다. 도시에에서는, 제 3 냉각롤 (14) 이 「마지막에 열가소성 수지 적층체가 감기는 냉각롤 (이하, 간단히 마지막 냉각롤이라고도 한다)」이다.

[0130] 제 3 냉각롤 (14) 의 후단에 인접하여 제 4 이후의 냉각롤을 설치해도 된다. 이 경우에는, 열가소성 수지 적층체가 마지막에 감기는 냉각롤이 「마지막 냉각롤」이 된다. 또한, 서로 인접한 복수의 냉각롤과 인취롤 사이에는 필요에 따라 반송용 롤을 설치할 수 있지만, 반송용 롤은 「냉각롤」에는 포함하지 않는다.

[0131] 또한, 제조 장치의 구성은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 적절히 설계 변경이 가능하다.

[0132] 본 발명의 제조 방법에서는, 마지막 냉각롤 (도 3 에서는 제 3 냉각롤) 로부터 박리하는 위치에 있어서의 열가소성 수지 적층체의 전체 온도 (TT) 를 폴리카보네이트 함유층의 유리 전이 온도 (TgA) 에 대해 $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상으로 한다. TT 는 TgA 에 대해, 바람직하게는 $-2\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 $+0.1\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 $+0.1\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다.

[0133] TgA 에 대해 TT 가 지나치게 낮으면, 압출 수지판에 마지막 냉각롤 (도 3 에서는 제 3 냉각롤) 의 형상이 전사되고, 휨이 커질 우려가 있다. 한편, 마지막 냉각롤 (도 3 에서는 제 3 냉각롤) 과 접하는 수지층의 유리 전이 온도에 대해 TT 가 지나치게 높으면, 압출 수지판의 표면성이 저하할 우려가 있다. 또한, TT 는 후기 [실시예] 의 항에 기재된 방법으로 측정하는 것으로 한다.

[0134] 「리타데이션」이란, 분자 주사슬 방향의 광과 그것에 수직인 방향의 광의 위상차이다. 일반적으로 고분자는 가열 용융 성형됨으로써 임의의 형상을 얻을 수 있지만, 가열 및 냉각의 과정에 있어서 발생하는 응력에 의해 분자가 배향하여 리타데이션이 발생하는 것이 알려져 있다. 따라서, 리타데이션을 제어하기 위해서는 분자의 배향을 제어할 필요가 있다. 분자의 배향은 예를 들어, 고분자의 유리 전이 온도 근방에서의 성형 시의 응력에 의해 발생한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「리타데이션」은 특별히 명기하지 않는 한, 먼내의 리타데이션을 나타내는 것으로 한다.

[0135] 압출 성형의 과정에 있어서의 제조 조건을 호적화함으로써 분자의 배향을 제어하고, 이로써, 압출 수지판의 성형 후의 Re 값을 호적화할 수 있고, 또한 Re 값의 열변화를 억제할 수 있다. 가열 전후의 쌍방에 있어서, 압출 수지판은, 적어도 폭 방향의 일부의 Re 값이 50 ~ 330 mm 이며, 가열 전에 대한 가열 후의 압출 수지판의 Re 값의 저하율이 35 % 미만인 것이 바람직하다.

[0136] <주속도비와 Re 값의 관계>

[0137] 본 명세서에 있어서, 특별히 명기하지 않는 한, 「주속도비」는, 제 2 냉각롤에 대한 그 이외의 임의의 냉각롤 또는 인취롤의 주속도의 비이다. 제 2 냉각롤의 주속도는 V2, 제 3 냉각롤의 주속도는 V3, 인취롤의 주속도는 V4 로 나타낸다.

[0138] 본 발명의 제조 방법에서는, 마지막 냉각롤 (도 3 에서는 제 3 냉각롤) 로부터 박리하는 위치에 있어서의 열가소성 수지 적층체의 전체 온도 (TT) 는, 폴리카보네이트 함유층의 유리 전이 온도 (TgA) 에 대해 $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 바람직하게는 $-2\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 $+0.1\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 $+0.1\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 조정한다.

[0139] 본 발명자들이 제 2 냉각롤에 대한 인취롤의 주속도비 (V4/V2) 와 Re 값의 관계에 대해 여러 가지 평가한 결과, 주속도비 (V4/V2) 가 클수록 Re 값이 증가하는 것을 알았다. 그 이유는, 이와와 같이 추정된다. TT 를 폴리카보네이트 함유층의 유리 전이 온도 (TgA) 에 대해 $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 바람직하게는 $-2\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도로

조정하는 조건으로, 인취물의 주속도비를 크게 하고, 압출 수지관에 큰 인장 응력을 가하는 경우, 수지의 분자가 배향하기 쉬운 온도 영역이기 때문에, Re 값이 증가한다고 추찰된다.

[0140] 상기 지견으로부터, TT 를 폴리카보네이트 함유층의 유리 전이 온도 (TgA) 에 대해 -2 °C 이상, 바람직하게는 -2 °C ~ +20 °C 의 온도로 제어하고, 주속도비 (V4/V2) 를 바람직한 범위 내로 조정함으로써, Re 값 및 가열 후의 Re 값의 저하율을 제어할 수 있는 것을 알 수 있었다. 구체적으로는, 본 발명의 제조 방법에서는, 주속도비 (V4/V2) 를 0.98 이상 1.0 미만으로 한다. 주속도비 (V4/V2) 가 1.0 이상에서는, Re 값이 330 nm 를 초과할 우려가 있다. 주속도비 (V4/V2) 가 0.98 미만에서는 Re 가 50 nm 미만이 될 우려가 있다. Re 값의 호적화의 관점에서, 주속도비 (V4/V2) 는, 보다 바람직하게는 0.985 ~ 0.995 이다.

[0141] <Re 값의 저하율의 평가를 위한 가열 조건>

[0142] 압출 수지관의 Re 값의 저하율을 평가하기 위한 가열 온도는, 115 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내로 할 수 있다. 가열 조건은 예를 들어, 115 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내의 일정 온도, 10 ~ 60 분간의 범위 내의 일정 시간으로 할 수 있다. 예를 들어, 시험편을 설정 온도 ±3 °C 로 관리된 오븐 내에서 소정 시간 가열함으로써, 평가를 실시할 수 있다. 또한, 상기 가열 조건의 최저 온도는, 수지관의 표면에 내찰상성(하드 코트성) 및/또는 저반사성을 갖는 경화 피막을 형성하는 공정에 있어서의 가열 온도, 및, 곡면 가공 등의 일반적인 열성형에 있어서의 가열 온도를 고려하고 있다. TgA 의 -5 °C 초과와 가열 온도에서는, 표면 거칠어짐이 생기거나, 수지관의 적어도 일방의 면에 형성된 경화 피막에 균열 등이 생길 우려가 있다. 따라서, 상기 조건의 가열을 실시해 평가했을 때에, Re 값을 바람직한 범위로 유지할 수 있는 것이 바람직하다.

[0143] 상기 본 발명의 제조 방법에 의하면, 115 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내의 일정 온도에서 10 ~ 80 분간 가열했을 때에, 가열 전후의 쌍방에 있어서, 적어도 폭 방향의 일부의 Re 값이 50 ~ 330 nm, 바람직하게는 80 ~ 250 nm 이며, 가열 전에 대한 가열 후의 Re 값의 저하율이 35 % 미만, 바람직하게는 30 % 미만, 보다 바람직하게는 20 % 미만, 특히 바람직하게는 15 % 미만인 압출 수지관을 제조할 수 있다.

[0144] <열성형의 가열 조건>

[0145] 압출 수지관에 대한 곡면 가공 등의 형상 가공은, 프레스 성형, 진공 성형, 및 압공 성형 등의 공지된 열성형에 의해 실시할 수 있다. 압출 수지관의 열성형은 바람직하게는, 적어도 일방의 면에 경화 피막을 형성한 수지관에 대해 실시할 수 있다.

[0146] 열성형의 가열 온도는, 110 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내, 바람직하게는 115 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내로 할 수 있다. 예를 들어, 적층판의 예비 가열 온도를 110 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내, 바람직하게는 115 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내의 일정 온도, 열성형 온도(금형 온도) 를 110 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내, 바람직하게는 115 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 범위 내의 일정 온도, 가열 시간을 10 ~ 60 분간의 범위 내의 시간으로 할 수 있다. 예를 들어, 적층판을 소정의 예비 가열 온도 ±3 °C 로 관리된 오븐 내에서 소정 시간 가열하고, 오븐으로부터 꺼낸 후, 소정의 열성형 온도 ±3 °C 로 관리된 금형으로 끼워넣어 소정 시간 열프레스할 수 있다.

[0147] 상기 가열 조건은, 곡면 가공 등의 일반적인 열성형에 있어서의 가열 조건을 고려하고 있다. 열성형 온도는, 110 °C 미만에서는 원하는 형상이 얻어지지 않을 우려가 있고, TgA 의 -5 °C 초과에서는 표면 거칠어짐이 생기거나, 수지관의 적어도 일방의 면에 형성된 경화 피막에 균열 등이 생길 우려가 있다. 따라서, 상기 가열 조건으로 열성형을 실시했을 때에, 원하는 형상으로 가공되고, 표면 거칠어짐 및 균열 등의 외관 불량이 없는 열성형체가 얻어지는 것이 바람직하다.

[0148] (공정 (Y))

[0149] 공정 (X) 후에 얻어진 압출 수지관의 적어도 일방의 면에, 공지 방법으로 경화 피막을 형성한다.

[0150] 압출 수지관의 표면에, 열경화성 화합물 또는 활성 에너지선 경화성 화합물을 포함하는, 바람직하게는 액상의 경화성 조성물을 도포하고, 가열 또는 활성 에너지선 조사에 의해 도막을 경화시킴으로써, 경화 피막을 형성할 수 있다. 활성 에너지선 경화성 화합물이란, 전자선 및 자외선 등의 활성 에너지를 조사됨으로써 경화하는 성질을 갖는 화합물이다. 열경화성 조성물로는, 폴리오르가노실록산계 및 가교형 아크릴계 등을 들 수 있다. 활성 에너지선 경화성 조성물로는, 1 관능 또는 다관능의 아크릴레이트계의 모노머 또는 올리고머 등의 경화성 화합물과 광 중합 개시제를 포함하는 것을 들 수 있다. 경화 피막은, 시판되는 하드 코트제를 사

용하여 형성할 수 있다.

- [0151] 이상과 같이 하여, 본 발명의 열성형용 적층판이 제조된다.
- [0152] (열성형)
- [0153] 상기 방법으로 제조된 본 발명의 열성형용 적층판에 대해 열성형을 실시하여, 곡면 가공 등의 형상 가공을 실시할 수 있다. 본 발명의 열성형용 적층판은 열성형용으로서 바람직하다. 열성형은, 프레스 성형, 진공 성형, 및 압공 성형 등의 공지 방법으로 실시할 수 있다.
- [0154] 본 발명의 열성형용 적층판은, 폴리카보네이트 함유층의 적어도 일방의 면에 메타크릴 수지 함유층이 적층된 압출 수지판을 포함하므로, 광택, 내찰상성, 및 내충격성이 우수하다.
- [0155] 본 발명의 열성형용 적층판에서는, 폴리카보네이트 함유층의 유리 전이 온도 (TgA) 가 120 ~ 150 °C, 메타크릴 수지 함유층의 유리 전이 온도 (TgB) 가 115 ~ 135 °C, TgA - TgB 가 -5 ~ +20 °C 이다. 이와 같이 유리 전이 온도를 규정함으로써, 고온 환경하에서의 Re 값의 저하, 곡면 가공 등의 열성형 시의 표면 거칠어짐 및 균열 등의 외관 불량을 억제할 수 있다.
- [0156] [용도]
- [0157] 본 발명의 열성형용 적층판은, 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이 및 터치 패널 등에 사용되는 곡면 가공 등의 형상 가공이 실시된 보호판 등으로서 바람직하다. 예를 들어, 은행 등의 금융 기관의 ATM ; 자동 판매기 ; 휴대전화 (스마트 폰을 포함한다), 타블렛형 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대 정보 단말 (PDA), 디지털 오디오 플레이어, 휴대 게임기, 복사기, 팩스, 및 카 내비게이션 시스템 등의 디지털 정보 기기 등에 사용되는, 액정 디스플레이 등의 플랫 패널 디스플레이 및 터치 패널 등의 보호판으로서 바람직하다.
- [0158] 실시에
- [0159] 본 발명에 관련된 실시예 및 비교예에 대해 설명한다.
- [0160] [평가 항목 및 평가 방법]
- [0161] 평가 항목 및 평가 방법은, 이하와 같다.
- [0162] (SMA 수지 (S) 의 공중합 조성)
- [0163] SMA 수지 (S) 의 공중합 조성은, 핵자기 공명 장치 (닛폰 전자사 제조 「GX-270」) 를 사용하고, 하기 순서로 ¹³C-NMR 법에 의해 구하였다.
- [0164] SMA 수지 (S) 1.5 g 을 중수소화 클로로포름 1.5 ml 에 용해시켜 시료 용액을 조제하고, 실온 환경하, 적산 횟수 4000 ~ 5000 회의 조건으로 ¹³C-NMR 스펙트럼을 측정하여, 이하의 값을 구하였다.
- [0165] · [스티렌 단위 중의 벤젠 고리 (탄소수 6) 의 카본 피크 (127, 134, 143 ppm 부근) 의 적분 강도]/6
- [0166] · [무수 말레산 단위 중의 카르보닐 부위 (탄소수 2) 의 카본 피크 (170 ppm 부근) 의 적분 강도]/2
- [0167] · [MMA 단위 중의 카르보닐 부위 (탄소수 1) 의 카본 피크 (175 ppm 부근) 의 적분 강도]/1
- [0168] 이상의 값의 면적비로부터, 시료 중의 스티렌 단위, 무수 말레산 단위, MMA 단위의 몰비를 구하였다. 얻어진 몰비와 각각의 단량체 단위의 질량비 (스티렌 단위 : 무수 말레산 단위 : MMA 단위 = 104 : 98 : 100) 로부터, SMA 수지 (S) 중의 각 단량체 단위의 질량 조성을 구하였다.
- [0169] (중량 평균 분자량 (Mw))
- [0170] 수지의 Mw 는, 하기 순서로 GPC 법에 의해 구하였다. 용리액으로서 테트라하이드로푸란, 칼럼으로서 토소 주식회사 제조의 「TSKgel SuperMultipore HZM-M」 의 2 개와 「SuperHZ4000」 을 직렬로 연결한 것을 사용하였다. GPC 장치로서, 시차 굴절률 검출기 (RI 검출기) 를 구비한 토소 주식회사 제조의 HLC-8320 (폼본) 을 사용하였다. 수지 4 mg 을 테트라하이드로푸란 5 ml 에 용해시켜 시료 용액을 조제하였다. 칼럼 오븐의 온도를 40 °C 로 설정하고, 용리액 유량 0.35 ml/분으로, 시료 용액 20 μl 를 주입하여, 크로마토그램을 측정하였다. 분자량이 400 ~ 5,000,000 의 범위 내에 있는 표준 폴리스티렌 10 점을 GPC 로 측정하고, 유지 시간 과 분자량의 관계를 나타내는 검량선을 작성하였다. 이 검량선에 기초하여 Mw 를 결정하였다.

- [0171] (각 층의 유리 전이 온도)
- [0172] 각 층의 유리 전이 온도는, 구성 수지 (조성물) 10 mg 을 알루미늄 팬에 넣고, 시차주사 열량계 (「DSC-50」, 주식회사 리카쿠 제조) 를 사용하여, 측정을 실시하였다. 30 분 이상 질소 치환을 실시한 후, 10 ml/분의 질소 기류 중, 일단 25 ℃ 부터 200 ℃ 까지 20 ℃/분의 속도로 승온시키고, 10 분간 유지하고, 25 ℃ 까지 냉각하였다 (1 차 주사). 이어서, 10 ℃/분의 속도로 200 ℃ 까지 승온시키고 (2 차 주사), 2 차 주사에서 얻어진 결과로부터, 중점법으로 유리 전이 온도를 산출하였다. 또한, 2 종 이상의 수지를 함유하는 수지 조성물에 있어서 복수의 Tg 데이터가 얻어지는 경우에는, 주성분의 수지에서 유래하는 값을 Tg 데이터로서 채용하였다.
- [0173] (열가소성 수지 적층체의 전체 온도 (TT))
- [0174] 마지막 냉각률 (구체적으로는 제 3 냉각률) 로부터 박리하는 위치에 있어서의 열가소성 수지 적층체의 전체 온도 (TT) 를, 적외선 방사 온도계를 사용하여 측정하였다. 측정 위치는 압출 수지판의 폭 방향의 중심부로 하였다.
- [0175] (압출 수지판의 면내의 리타데이션값 (Re) 과 그 저하율)
- [0176] 런닝 소를 사용하여, 압출 수지판으로부터 100 mm 사방의 시험편을 잘라내었다. 이 시험편을 표 2-1 ~ 표 2-3 중 「압출 수지판의 Re 값의 평가 조건과 평가 결과」의 란에 있어서의 「가열 조건」의 열에 기재된 온도로 관리된 오븐 내에서 60 분 가열하였다. 가열 전후에 대해 각각, 이하와 같이 Re 값을 측정하였다. 시험편을 23 ℃±3 ℃ 의 환경하에 10 분 이상 방치한 후, 주식회사 포토닉라티스 제조 「WPA-100(-L)」을 사용하여, Re 값을 측정하였다. 측정 지점은, 시험편의 중앙부로 하였다. 가열 전후의 Re 값의 저하율을, 이하의 식으로부터 구하였다.
- [0177] [Re 값의 저하율 (%)]
- [0178] = 100 × ([가열 전의 Re 값] - [가열 후의 Re 값])/[가열 전의 Re 값]
- [0179] (압출 수지판의 휨량)
- [0180] 압출 수지판으로부터, 단변 100 mm, 장변 200 mm 의 장방형상의 시험편을 잘라내었다. 또한, 단변 방향은 압출 방향에 대해 평행 방향, 장변 방향은 압출 방향에 대해 수직 방향 (폭 방향) 으로 하였다. 얻어진 시험편을, 유리 정반 상에, 압출 성형에 있어서의 상면이 최상면이 되도록 재치하고, 온도 23 ℃/상대습도 50 % 의 환경하에서 24 시간 방치하였다. 그 후, 간극 게이지를 사용하여 시험편과 정반의 간극의 최대값을 측정하고, 이 값을 초기 휨량으로 하였다. 이어서, 환경 시험기 내에 있어서, 시험편을 유리 정반 상에 압출 성형에 있어서의 상면이 최상면이 되도록 재치하고, 온도 85 ℃/상대습도 85 % 의 환경하에서 72 시간 방치한 후, 온도 23 ℃/상대습도 50 % 의 환경하에서 4 시간 방치하였다. 그 후, 초기와 동일하게 휨량의 측정을 실시하고, 이 값을 고온고습 후의 휨량으로 하였다. 또한, 정반 상에 압출 성형에 있어서의 상면이 최상면이 되도록 재치한 시험편에 있어서, 상향으로 볼록한 휨이 생긴 경우의 휨량의 부호를 「플러스」, 하향으로 볼록한 휨이 생긴 경우의 휨량의 부호를 「마이너스」로 정의하였다.
- [0181] (열성형용 적층판의 평가)
- [0182] 얻어진 열성형용 적층판으로부터 런닝 소를 사용하여, 단변 100 mm, 장변 200 mm 의 장방형상의 시험편을 잘라내었다. 이 시험편을 105 ℃±3 ℃ ~ 150 ℃±3 ℃ 의 범위 내의 일정 온도로 관리된 오븐 내에서 15 분간 가열하였다 (예비 가열). 이어서, 예비 가열한 시험편을 오븐과 동일한 온도로 관리된 곡면 가공용의 상하 1 쌍의 금형으로 끼워넣고 10 분간 열프레스 하였다 (열성형). 상하 1 쌍의 금형은, 일방이 단면에서 볼 때 곡률 반경 50 mm 의 오목 만곡면, 타방이 상기 오목 만곡면과 대향하는 곡률 반경 50 mm 의 볼록 만곡면을 갖고, 오목 만곡면과 시험편과 볼록 만곡면이 서로 밀착하도록 시험편을 세트하였다. 열성형 종료 후에, 상하 1 쌍의 금형으로부터 시험편을 꺼내고, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0183] <열성형성 (형상 가공성)>
- [0184] ○ (양호) : 열성형 후의 시험편의 곡률 반경이 금형의 곡률 반경에 대해 90 % 이상이였다.
- [0185] × (불량) : 열성형 후의 시험편의 곡률 반경이 90 % 미만이었다.
- [0186] <표면성>

- [0187] ○ (양호) : 열성형 후의 시험편의 표면 상태는 열성형 전에 대해 변화가 없고, 양호하였다.
- [0188] × (불량) : 열성형 후의 시험편의 표면 상태가 열성형 전에 대해 악화되고, 표면 거칠어짐이 보였다.
- [0189] <메타크릴 수지 함유층의 균열의 유무>
- [0190] 없음 (양호) : 열성형 후에 메타크릴 수지 함유층에 균열이 보이지 않았다.
- [0191] 있음 (불량) : 열성형 후에 메타크릴 수지 함유층에 균열이 보였다.
- [0192] <경화 피막의 균열의 유무>
- [0193] 없음 (양호) : 열성형 후에 경화 피막에 균열이 보이지 않았다.
- [0194] 있음 (불량) : 열성형 후에 경화 피막에 균열이 보였다.
- [0195] [재료]
- [0196] 사용한 재료는, 이하와 같다.
- [0197] <메타크릴 수지 (PM)>
- [0198] (PM1) 폴리메타크릴산메틸 (PMMA), 주식회사 쿠라레 제조 「파라팻 (등록상표) HR」 (온도 230 ℃, 3.8 kg 하중 하에서의 MFR = 2.0 g/10 분, Tg = 115 ℃),
- [0199] (PM2) 폴리메타크릴산메틸 (PMMA), 주식회사 쿠라레 제조 「파라팻 (등록상표) HMH-2」 (Tg = 120 ℃).
- [0200] <SMA 수지 (S)>
- [0201] (S1) 국제 공개 제2010/013557호에 기재된 방법에 준거하여, SMA 수지 (스티렌-무수 말레산-MMA 공중합체, 스티렌 단위/무수 말레산 단위/MMA 단위 (질량비) = 56/18/26, Mw = 150,000, Tg = 138 ℃) 를 얻었다.
- [0202] <메타크릴 수지 함유 수지 조성물 (MR)>
- [0203] 메타크릴 수지 (PM1) 와 SMA 수지 (S1) 를 혼합하여, 이하의 5 종류의 메타크릴 수지 함유 수지 조성물 (MR) 을 얻었다. 또한, SMA 비율은, 수지 조성물 총량에 대한 SMA 수지 (S1) 의 주입 비율 (질량 백분율) 을 나타낸다.
- [0204] (MR1) (PM1)/(S1) 수지 조성물 (SMA 비율 20 질량%, Tg = 120 ℃),
- [0205] (MR2) (PM1)/(S1) 수지 조성물 (SMA 비율 30 질량%, Tg = 122 ℃),
- [0206] (MR3) (PM1)/(S1) 수지 조성물 (SMA 비율 50 질량%, Tg = 127 ℃),
- [0207] (MR4) (PM1)/(S1) 수지 조성물 (SMA 비율 70 질량%, Tg = 132 ℃),
- [0208] (MR5) (PM1)/(S1) 수지 조성물 (SMA 비율 80 질량%, Tg = 135 ℃).
- [0209] <폴리카보네이트 (PC)>
- [0210] (PC1) 스미카 스타이론 폴리카보네이트 주식회사 제조 「SD 폴리커 (등록상표) PCX」 (온도 300 ℃, 1.2 kg 하중 하에서의 MFR = 6.7 g/10 분, Tg = 150 ℃).
- [0211] <폴리카보네이트 함유 수지 조성물 (PCR)>
- [0212] 상기 폴리카보네이트 (PC1) 와 시판되는 폴리시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트를 혼합하여, 이하 5 종류의 폴리카보네이트 함유 수지 조성물 (PCR) 을 얻었다. 또한, P 비율은, 수지 조성물 총량에 대한 폴리시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트의 주입 비율 (질량 백분율) 을 나타낸다.
- [0213] (PCR1) 폴리카보네이트 함유 수지 조성물 (P 비율 5 질량%, Tg = 145 ℃),
- [0214] (PCR2) 폴리카보네이트 함유 수지 조성물 (P 비율 25 질량%, Tg = 131℃),
- [0215] (PCR3) 폴리카보네이트 함유 수지 조성물 (P 비율 34 질량%, Tg = 125 ℃),
- [0216] (PCR4) 폴리카보네이트 함유 수지 조성물 (P 비율 39 질량%, Tg = 120 ℃),
- [0217] (PCR5) 폴리카보네이트 함유 수지 조성물 (P 비율 45 질량%, Tg = 115 ℃).

- [0218] <폴리카보네이트 함유 수지 조성물 (PCR)>
- [0219] 상기 폴리카보네이트 (PC1) 에 이하의 가소제 또는 반가소제를 첨가하고, Tg 를 하기 온도로 조정하였다.
- [0220] 가소제 : 트리크레실포스페이트 (다이하치 화학 공업 주식회사 제조 TCP),
- [0221] 반가소제 : 메타터페닐 (신닛테즈 화학사 제조).
- [0222] (PCR6) 폴리카보네이트 함유 수지 조성물 (TCP 를 5 phr 첨가, Tg = 130 ℃),
- [0223] (PCR7) 폴리카보네이트 함유 수지 조성물 (메타터페닐을 3 phr 첨가, Tg = 132 ℃).
- [0224] [실시예 1] (압출 수지판의 제조)
- [0225] 도 3 에 나타낸 바와 같은 제조 장치를 사용하여 압출 수지판을 성형하였다.
- [0226] 65 mmφ 단축 압출기 (토시바 기계 주식회사 제조) 를 사용하여 용융한 메타크릴 수지 함유 수지 조성물 (MR4) 과, 150 mmφ 단축 압출기 (토시바 기계 주식회사 제조) 를 사용하여 용융한 폴리카보네이트 (PC1) 를, 멀티 매니폴드형 다이스를 개재하여 적층하고, T 다이로부터 용융 상태의 열가소성 수지 적층체를 공압출하였다.
- [0227] 이어서, 용융 상태의 열가소성 수지 적층체를, 서로 인접하는 제 1 냉각롤과 제 2 냉각롤 사이에 끼워넣고, 제 2 냉각롤에 감고, 제 2 냉각롤과 제 3 냉각롤 사이에 끼워넣고, 제 3 냉각롤에 감음으로써 냉각하였다. 냉각 후에 얻어진 압출 수지판을 1 쌍의 인취롤에 의해 인취하였다. 또한, 제 3 냉각롤에 폴리카보네이트 함유층이 접하도록 하였다.
- [0228] 제 3 냉각롤로부터 열가소성 수지 적층체가 박리하는 위치에 있어서의, 열가소성 수지 적층체의 전체 온도 (TT) 는, 제 2 냉각롤 및 제 3 냉각롤의 온도를 제어함으로써 160 ℃ 로 조정하였다. 제 2 냉각롤과 인취롤의 주속도비 (V4/V2) 를 0.99 로, 제 2 냉각롤과 제 3 냉각롤의 주속도비 (V3/V2) 를 1.00 으로 조정하였다.
- [0229] 이상과 같이 하여, 메타크릴 수지 함유층 (표층 1)-폴리카보네이트 함유층 (표층 2) 의 적층 구조를 갖는 2 층 구조의 압출 수지판을 얻었다. 압출 수지판은, 메타크릴 수지 함유층의 두께를 0.08 mm, 폴리카보네이트 함유층의 두께를 2.92 mm 로 하고, 전체 두께를 2 mm 로 하였다. 주된 압출 수지판의 제조 조건 및 얻어진 압출 수지판의 평가 결과를 표 1-1, 표 2-1 에 나타낸다. 또한, 이후의 실시예 및 비교예에 있어서, 표에 기재가 없는 제조 조건은 공통 조건으로 하였다.
- [0230] 얻어진 압출 수지판의 양면에 각각 8 μm 두께의 경화 피막을 형성하여, 열성형용 적층판을 얻었다. 경화 피막은, 압출 수지판의 표면에 자외선 경화형 하드 코트액 (닛폰 합성 화학 공업 주식회사 제조 UV-1700B) 을 도공하고, 자외선을 조사하여 도공막을 경화함으로써, 형성하였다. 얻어진 열성형용 적층판에 대해, 열성형의 평가를 실시하였다. 열성형 조건과 평가 결과를 표 2-1 에 나타낸다.
- [0231] [실시예 2 ~ 12, 비교예 1 ~ 2]
- [0232] 메타크릴 수지 함유층의 조성, 폴리카보네이트 함유층의 조성, 및 제조 조건을 표 1-1, 표 1-3 에 나타내는 바와 같이 변경하는 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 메타크릴 수지 함유층 (표층 1)-폴리카보네이트 함유층 (표층 2) 의 적층 구조를 갖는 2 층 구조의 압출 수지판을 얻었다. 또한, 메타크릴 수지 함유층의 두께는 고정으로 하고, 폴리카보네이트 함유층의 두께를 변경함으로써, 전체 두께를 조정하였다. 각 예에 있어서 얻어진 압출 수지판의 평가 결과를 표 2-1, 표 2-3 에 나타낸다.
- [0233] 실시예 1 과 동일하게, 얻어진 압출 수지판의 양면에 각각 경화 피막을 형성하여, 열성형용 적층판을 얻고, 열성형의 평가를 실시하였다. 열성형 조건과 평가 결과를 표 2-1, 표 2-3 에 나타낸다.
- [0234] [실시예 13]
- [0235] 도 3 에 나타낸 바와 같은 제조 장치를 사용하여 압출 수지판을 성형하였다. 65 mmφ 단축 압출기를 사용하여 용융한 메타크릴 수지 (PM1) 와, 150 mmφ 단축 압출기를 사용하여 용융한 폴리카보네이트 함유 수지 조성물 (PCR3) 과, 65 mmφ 단축 압출기를 사용하여 용융한 메타크릴 수지 (PM1) 를 멀티 매니폴드형 다이스를 개재하여 적층하고, T 다이로부터 용융 상태의 3 층 구조의 열가소성 수지 적층체를 공압출하고, 제 1 ~ 제 3 냉각롤을 사용하여 냉각하고, 냉각 후에 얻어진 압출 수지판을 1 쌍의 인취롤에 의해 인취하였다.
- [0236] 이상과 같이 하여, 메타크릴 수지 함유층 (표층 1)-폴리카보네이트 함유층 (내층)-메타크릴 수지 함유층 (표층 2) 의 적층 구조를 갖는 3 층 구조의 압출 수지판을 얻었다. 2 개의 메타크릴 수지 함유층의 조성과 두께는

동일하게 하였다. 압출 수지관은, 2 개의 메타크릴 수지 함유층의 두께를 모두 0.08 mm, 폴리카보네이트 함유층의 두께를 2.84 mm 로 하고, 전체 두께를 2 mm 로 하였다. 압출 수지관의 제조 조건 및 얻어진 압출 수지관의 평가 결과를 표 1-2, 표 2-2 에 나타낸다.

[0237] 실시예 1 과 동일하게, 얻어진 압출 수지관의 양면에 각각 경화 피막을 형성하여, 열성형용 적층판을 얻고, 열성형의 평가를 실시하였다. 열성형 조건과 평가 결과를 표 2-2 에 나타낸다.

[0238] [실시예 14 ~ 18, 비교예 3 ~ 4]

[0239] 메타크릴 수지 함유층의 조성, 폴리카보네이트 함유층의 조성, 및 제조 조건을 표 1-2, 표 1-3 에 나타내는 바와 같이 변경하는 것 이외에는 실시예 13 과 동일하게 하여, 메타크릴 수지 함유층 (표층 1)-폴리카보네이트 함유층 (내층)-메타크릴 수지 함유층 (표층 2) 의 적층 구조를 갖는 3 층 구조의 압출 수지관을 얻었다. 또한, 메타크릴 수지 함유층의 두께는 고정으로 하고, 폴리카보네이트 함유층의 두께를 변경함으로써, 전체 두께를 조정하였다. 각 예에 있어서 얻어진 압출 수지관의 평가 결과를 표 2-2, 표 2-3 에 나타낸다.

[0240] 실시예 1 과 동일하게, 얻어진 압출 수지관의 양면에 각각 경화 피막을 형성하여, 열성형용 적층판을 얻고, 열성형의 평가를 실시하였다. 열성형 조건과 평가 결과를 표 2-2, 표 2-3 에 나타낸다.

[0241] [표 1-1]

	압출 수지관의 층 구성			전체의 두께 (mm)	TgA (°C)	TgB (°C)	TgA-TgB (°C)	TT (°C)	V3/V2	V4/V2
	표층 1	내층	표층 2							
실시예 1	메타크릴 수지 함유층 (MR4) (SMA 비율 70 질량%)	-	PC1	2.0	150	132	18	160	1.00	0.99
실시예 2	메타크릴 수지 함유층 (MR3) (SMA 비율 50 질량%)	-	PCR1	2.0	145	127	18	160	1.00	0.99
실시예 3	메타크릴 수지 함유층 (PM2)	-	PCR2	2.0	131	120	11	150	1.00	0.99
실시예 4	메타크릴 수지 함유층 (PM1)	-	PCR3	2.0	125	115	10	135	1.00	0.99
실시예 5	메타크릴 수지 함유층 (PM1)	-	PCR4	2.0	120	115	5	135	1.00	0.99
실시예 6	메타크릴 수지 함유층 (PM2)	-	PCR2	1.0	131	120	11	150	1.00	0.99
실시예 7	메타크릴 수지 함유층 (PM2)	-	PCR2	0.5	131	120	11	150	1.00	0.99
실시예 8	메타크릴 수지 함유층 (MR1) (SMA 비율 20 질량%)	-	PCR2	2.0	131	120	11	150	1.00	0.99
실시예 9	메타크릴 수지 함유층 (MR2) (SMA 비율 30 질량%)	-	PCR2	2.0	131	122	9	150	1.00	0.99
실시예 10	메타크릴 수지 함유층 (MR3) (SMA 비율 50 질량%)	-	PCR2	2.0	131	127	4	150	1.00	0.99
실시예 11	메타크릴 수지 함유층 (MR4) (SMA 비율 70 질량%)	-	PCR2	2.0	131	132	-1	150	1.00	0.99
실시예 12	메타크릴 수지 함유층 (MR5) (SMA 비율 80 질량%)	-	PCR2	2.0	131	135	-4	150	1.00	0.99

[0242]

[0243]

[표 1-2]

	입출 수지판의 층 구성			전체의 두께 (mm)	TgA (°C)	TgB (°C)	TgA-TgB (°C)	TT (°C)	V3/V2	V4/V2
	표층 1	내층	표층 2							
실시예13	메타크릴 수지 함유층 (PM1)	PCR3	표층 1 과 동일	2.0	125	115	10	135	1.00	0.99
실시예14	메타크릴 수지 함유층 (MR4) (SMA 비율 70 질량%)	PCR2	표층 1 과 동일	2.0	131	132	-1	135	1.00	0.99
실시예15	메타크릴 수지 함유층 (MR5) (SMA 비율 80 질량%)	PCR2	표층 1 과 동일	2.0	131	135	-4	140	1.00	0.99
실시예16	메타크릴 수지 함유층 (MR4) (SMA 비율 70 질량%)	PCR2	표층 1 과 동일	3.0	131	132	-1	150	1.00	0.99
실시예17	메타크릴 수지 함유층 (MR4) (SMA 비율 70 질량%)	PCR6	표층 1 과 동일	2.0	130	132	-2	150	1.00	0.99
실시예18	메타크릴 수지 함유층 (MR4) (SMA 비율 70 질량%)	PCR7	표층 1 과 동일	2.0	132	132	0	150	1.00	0.99

[0244]

[0245]

[표 1-3]

	임출 수지판의 층 구성		전체의 두께 (mm)	TgA (°C)	TgB (°C)	TgA-TgB (°C)	TT (°C)	V3/V2	V4/V2
	표층 1	내층							
비교예 1	메타크릴 수지 함유층 (PM1)	-	PC1	150	115	35	165	1.00	0.99
비교예 2	메타크릴 수지 함유층 (PM1)	-	PCR5	115	115	0	125	1.00	0.99
비교예 3	메타크릴 수지 함유층 (MR3) (SMA 비율 50 질량%)	PC1	표층 1 과 동일	150	127	23	160	1.00	0.99
비교예 4	메타크릴 수지 함유층 (MR2) (SMA 비율 30 질량%)	PCR5	표층 1 과 동일	115	122	-7	120	1.00	0.99

[0246]

[0247]

[표 2-1]

	안출 수지판의 Re 값의 평가 조건과 평가 결과						열성형용 적층판의 열성형 조건과 평가 결과											
	가열 조건			Re (nm)			안출 수지판의 용량의 평가 결과(mm)		적층판의 예비 가열 조건			열성형 조건			열성형성 (형상 가공성)	표면성	메타크릴 수지 함유층의 균열의 유무	경화 피막의 균열의 유무
	온도 (°C)	시간 (min)	가열 전	가열 후	Re의 저하율	초기	고온고습 후 (85°C/8RH)	온도 (°C)	시간 (min)	온도 (°C)	시간 (min)	온도 (°C)	시간 (min)					
실시예1	145	60	135	90	33%	+0.2	+0.2	145	15	145	10	○		○	○	없음	없음	
실시예2	135	60	160	125	22%	+0.2	+0.2	135	15	135	10	○		○	○	없음	없음	
실시예3	120	60	200	150	25%	+0.2	+0.2	120	15	120	10	○		○	○	없음	없음	
실시예4	115	60	140	105	25%	+0.3	+0.3	115	15	115	10	○		○	○	없음	없음	
실시예5	115	60	165	110	33%	+0.3	+0.3	110	15	110	10	○		○	○	없음	없음	
실시예6	120	60	190	145	24%	+0.3	+0.3	120	15	120	10	○		○	○	없음	없음	
실시예7	120	60	185	140	24%	+0.4	+0.4	120	15	120	10	○		○	○	없음	없음	
실시예8	120	60	205	160	22%	+0.1	+0.1	120	15	120	10	○		○	○	없음	없음	
실시예9	120	60	210	155	26%	+0.1	+0.1	120	15	120	10	○		○	○	없음	없음	
실시예10	120	60	200	155	23%	+0.1	+0.1	120	15	120	10	○		○	○	없음	없음	
실시예11	125	60	195	130	33%	+0.1	+0.1	125	15	125	10	○		○	○	없음	없음	
실시예12	120	60	200	145	28%	+0.1	+0.1	120	15	120	10	○		○	○	없음	없음	

[0248]

[0249]

[표 2-2]

	입출 수지판의 Re 값의 평가 조건과 평가 결과						입출 수지판의 평량 평가 결과(mm)						열성형용 적층판의 열성형 조건과 평가 결과					
	가열 조건			Re (mm)			Re의 저하율	초기	고온고습 후 (85°C85RH)	적층판의 예비 가열 조건		열성형 조건		열성형성 (형상 기공성)	표면성	매탄크립 수지 함유층의 균열의 유무	경화 피막의 균열의 유무	
	온도 (°C)	시간 (min)	가열 전	가열 후	온도 (°C)	시간 (min)				온도 (°C)	시간 (min)	온도 (°C)	시간 (min)					
	115	60	130	95	27%	+0.1	+0.1	115	15	115	10	○	○	○	○	○	○	
실시예13	115	60	130	95	27%	+0.1	+0.1	115	15	115	10	○	○	○	○	○	○	
실시예14	125	60	110	75	32%	+0.1	+0.1	125	15	125	10	○	○	○	○	○	○	
실시예15	125	60	135	90	33%	+0.1	+0.1	125	15	125	10	○	○	○	○	○	○	
실시예16	125	60	210	140	33%	0.0	0.0	125	15	125	10	○	○	○	○	○	○	
실시예17	125	60	210	140	33%	+0.1	+0.1	125	15	125	10	○	○	○	○	○	○	
실시예18	125	60	195	135	31%	+0.1	+0.1	125	15	125	10	○	○	○	○	○	○	

[0250]

[0251] [표 2-3]

	열성형용 적층판의 열성형 조건과 평가 결과														
	압출 수지판의 Re 값의 평가 조건과 결과					압출 수지판의 열량 평가 결과(mm)									
	가열 조건		Re (mm)		Re의 저하율	초기	고온고습 후 (85°C/8RH)	적층판의 예비 가열 조건		열성형 조건		열성형성 (형상 가공성)	표면성	메타크릴 수지 함유층의 균열의 유무	경화 피막의 균열의 유무
	온도 (°C)	시간 (min)	가열 전	가열 후				온도 (°C)	시간 (min)	온도 (°C)	시간 (min)				
비교예1	150	60	160	90	44%	+0.2	-0.9	150	15	150	10	○	x	없음	있음
비교예2	115	60	130	70	46%	+0.2	-0.9	105	15	105	10	○	○	없음	없음
비교예3	140	60	130	100	23%	+0.3	+0.3	140	15	140	10	○	x	없음	없음
비교예4	115	60	75	45	40%	+0.4	+0.4	105	15	105	10	○	○	있음	없음

[0252]

[0253] [결과의 정리]

[0254] 실시예 1 ~ 18 에서는 모두, TgA 를 120 ~ 150 °C, TgB 를 115 ~ 135 °C, TgA - TgB 를 -10 ~ +20 °C 로 조정하고, TT 를 TgA 에 대해 -2 °C ~ +20 °C 로 하고, V4/V2 를 0.98 이상 1.0 미만으로 하였다. 이들 실시예에서는 모두, Re 값과 그 저하율이 바람직한 범위 내이며, 열변화에 의한 휨의 발생이 적은 압출 수지판을 제조할 수 있었다. 얻어진 압출 수지판의 양면에 경화 피막을 형성하여 얻어진 열성형용 적층판은 모두, 110 °C 이상 또한 TgA 의 -5 °C 이하의 온도에서 열성형했을 때에 열성형성 (형상 가공성) 이 양호하고, 열성형 시에 표면 거칠어짐 및 균열이 보이지 않았다.

[0255] 비교예 1 에서는, TgA - TgB 가 20 °C 초과였기 때문에, 열성형 시에 압출 수지판에 가해지는 응력이 크고, 경화 피막에 균열이 생겼다. 또, Re 값의 평가 시 및 열성형 시의 가열 온도를 TgA 와 동일 온도로 했기 때문에, 가열에 의한 압출 수지판의 Re 값의 저하율이 크고, 열성형 시에 표면 거칠어짐이 생겼다.

[0256] 비교예 2 에서는, TgA 가 120 °C 미만이었기 때문에, Re 값의 저하율이 커졌다.

[0257] 비교예 3 에서는, TgA - TgB 가 20 °C 초과였기 때문에, 열성형 시의 가열 온도가 TgB 보다 현저하게 높고, 열성형 시에 표면 거칠어짐이 생겼다.

[0258] 비교예 4 에서는, TgA 가 120 °C 미만이었기 때문에, 가열에 의한 압출 수지판의 Re 값의 저하율이 크고, 또,

TgA - TgB 가 -5 °C 미만이었기 때문에, 열성형 시에 메타크릴 수지 함유층에 큰 응력이 발생하여 메타크릴 수지 함유층에 균열이 생겼다.

[0259] 본 발명은 상기 실시형태 및 실시예로 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한에 있어서, 적절히 설계 변경이 가능하다.

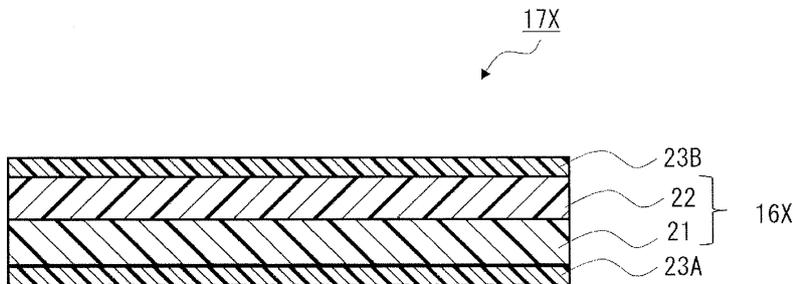
[0260] 본 출원은, 2017년 11월 30일에 출원된 일본 특허출원 2017-230264호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 모두를 여기에 받아들인다.

부호의 설명

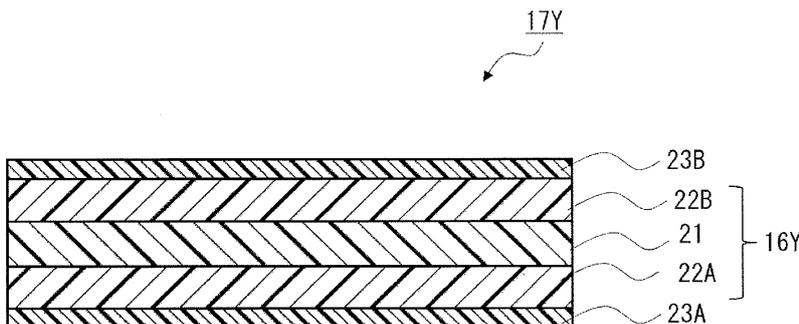
- [0261] 11 : T 다이
- 12 : 제 1 냉각롤 (제 1 번째의 냉각롤)
- 13 : 제 2 냉각롤 (제 2 번째의 냉각롤)
- 14 : 제 3 냉각롤 (제 3 번째의 냉각롤)
- 15 : 인취롤
- 16, 16X, 16Y : 압출 수지판
- 17X, 17Y : 열성형용 적층판
- 21 : 폴리카보네이트 함유층
- 22, 22A, 22B : 메타크릴 수지 함유층
- 23A, 23B : 경화 피막

도면

도면1



도면2



도면3

