



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월11일
 (11) 등록번호 10-1885386
 (24) 등록일자 2018년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7030365
 (22) 출원일자(국제) 2011년05월17일
 심사청구일자 2016년03월15일
 (85) 번역문제출일자 2012년11월20일
 (65) 공개번호 10-2013-0093512
 (43) 공개일자 2013년08월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/061348
 (87) 국제공개번호 WO 2011/145630
 국제공개일자 2011년11월24일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-117415 2010년05월21일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009196125 A*
 KR1020070028388 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미츠비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 5반 2고
엠지시 필시트 가부시카가이샤
 일본 사이타마켄 도코로자와시 미카지마 4쵸메
 2242반저
 (72) 발명자
오구로 히로키
 일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 마츠하마쵸
 3500 미츠비시 가스 가부시카가이샤 니이가타 공
 장 내
고이케 노부유키
 일본 가나가와켄 히라츠카시 히가시야와타 5쵸메
 6반 2고 미츠비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤 히
 라츠카 연구소 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 **합성 수지 적층체**

(57) 요약

투명성 기관 재료나 투명성 보호 재료에 사용되는, 층간 밀착성, 고온 고습 환경에서의 형상 안정성, 표면 경도 및 내충격성이 우수한 합성 수지 적층체를 제공한다. 바이닐 공중합 수지(A)층 및 폴리카보네이트 수지(B)층을 갖고, (B)층의 편면에 (A)층이 직접 적층된 합성 수지 적층체로서, 상기 (A)가, 특정한 화학식으로 표시되는 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)와, 특정한 화학식으로 표시되는 지방족 바이닐 구성 단위(b)를 포함하고, 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)와 상기 지방족 바이닐 구성 단위(b)의 합계 비율이 상기 (A)의 전체 구성 단위의 합계에 대하여 90 내지 100몰%이며, 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)의 비율이 상기 (A)의 전체 구성 단위의 합계에 대하여 65 내지 80몰%인 것을 특징으로 하는 합성 수지 적층체.

(72) 발명자

아오키 요시오

일본 가나가와켄 히라츠카시 히가시야와타 5쵸메
6반 2고 미즈비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 히
라츠카 연구소 내

사토 가즈야

일본 가나가와켄 히라츠카시 히가시야와타 5쵸메
6반 2고 미즈비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 히
라츠카 연구소 내

아오키 도시나리

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 5반 2고
미즈비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 내

명세서

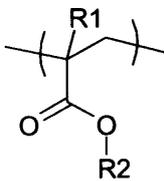
청구범위

청구항 1

바이닐 공중합 수지(A)층 및 폴리카보네이트 수지(B)층을 갖고, (B)층의 편면에 (A)층이 직접 적층된 합성 수지 적층체로서,

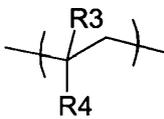
상기 바이닐 공중합 수지(A)가, 하기 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)와, 하기 화학식 2로 표시되는 지환족 바이닐 구성 단위(b)를 포함하고, 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)와 상기 지환족 바이닐 구성 단위(b)의 합계 비율이 상기 (A)의 전체 구성 단위의 합계에 대하여 90 내지 100몰%이며, 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)의 비율이 상기 (A)의 전체 구성 단위의 합계에 대하여 70 내지 80몰%인 것을 특징으로 하는 합성 수지 적층체.

[화학식 1]



(상기 화학식 중, R1은 수소 원자 또는 메틸기이며, R2는 탄소수 1 내지 18의 알킬기이다.)

[화학식 2]



(상기 화학식 중, R3은 수소 원자 또는 메틸기이며, R4는 사이클로헥실기 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소 치환기를 갖는 사이클로헥실기이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

바이닐 공중합 수지(A)가, 적어도 1종의 (메트)아크릴산 에스터 모노머와 적어도 1종의 방향족 바이닐 모노머를 중합한 후, 상기 방향족 바이닐 모노머 유래의 방향족 2중 결합의 70% 이상을 수소화하여 수득된 것인, 합성 수지 적층체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R1 및 R2가 메틸기인 합성 수지 적층체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 2에서, R3이 수소 원자이며, R4가 사이클로헥실기인 합성 수지 적층체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

바이닐 공중합 수지(A) 및/또는 폴리카보네이트 수지(B)가 자외선 흡수제를 함유하는, 합성 수지 적층체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

바이닐 공중합 수지(A)층 상에 하드 코팅 처리를 실시한, 합성 수지 적층체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

바이닐 공중합 수지(A)층 상 및 폴리카보네이트 수지(B)층 상에 하드 코팅 처리를 실시한, 합성 수지 적층체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

합성 수지 적층체의 편면 또는 양면에 반사 방지 처리, 방오 처리, 대전 방지 처리, 내후성 처리 및 방현 처리로부터 선택되는 어느 1개 이상의 처리를 실시한, 합성 수지 적층체.

청구항 9

제 1 항에 기재된 합성 수지 적층체로 이루어지는 투명성 기관 재료.

청구항 10

제 1 항에 기재된 합성 수지 적층체로 이루어지는 투명성 보호 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 합성 수지 적층체에 관한 것이며, 상세하게는, 투명성 기관 재료나 투명성 보호 재료에 사용되고, 폴리카보네이트 수지층과 특정한 구조를 갖는 바이닐 공중합 수지층으로 이루어지고, 층간 밀착성, 고온 고습 환경에서의 형상 안정성, 표면 경도 및 내충격성이 우수한 합성 수지 적층체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트 수지판은 투명성이나 내충격성이 우수하고, 방음 격벽이나 차고, 간판, 글레이징재(材) 등으로서 이용되고 있다. 최근에는, 예컨대 특허문헌 1에 기재된 것과 같은 투명성이나 표면 경도가 우수한 아크릴계 수지를 폴리카보네이트 상에 적층한 적층체가 정보 표시 기기 전면판 등으로서 응용되고 있다. 그러나, 그와 같은 적층체는 아크릴계 수지와 폴리카보네이트 수지의 흡수(吸水) 특성이나, 유리전이온도로 대표되는 내열성의 차이에 의해 큰 휨을 발생시키는 경우가 있어, 사용 방법에 따라서는 문제가 되는 경우가 있다.

[0003] 특허문헌 2에는, 적층체의 휨을 억제하기 위해서, 흡수율이 낮은 수지를 폴리카보네이트 수지 상에 적층한 적층체가 개시되어 있다. 그러나, 온도 85℃, 상대 습도 85%라고 하는 고온 고습 환경에서는, 상기 적층체는 폴리카보네이트 수지의 흡수에 의해 큰 휨을 발생시키는 경우가 있다. 또한, 흡수율이 낮은 수지는 친수성이 모자라기 때문에, 하드 코팅 처리나 반사 방지 처리, 방오 처리 또는 방현 처리라고 하는 표면 코팅과의 층간 박리나, 표면 경도의 부족이 생기는 경우도 있어, 사용 방법에 따라서는 문제가 되는 경우가 있다.

[0004] 특허문헌 3에는, 특정한 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위를 함유하는 바이닐 공중합 수지와 폴리카보네이트 수지를 적층한, 내충격성, 내열성, 내후성, 내찰상성이 우수한 적층체가 개시되어 있지만, 사용 조건에 따라서는 적층체의 계면에서 박리를 발생시키는 경우가 있다.

[0005] 또한, 폴리카보네이트 수지층의 양면에 아크릴계 수지층을 적층한 적층체가 알려져 있지만, 그 적층체의 편면(片面)에 먼 충격을 주었을 때에, 그 반대 면의 아크릴계 수지층에서 크랙을 발생시키기 쉬워, 사용 방법에 따라서는 문제가 되는 경우가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본특허 제3489972호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 제2005-225108호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 제2009-196125호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 이상과 같은 상황으로부터, 투명성 기관 재료나 투명성 보호 재료에 사용되는, 층간 밀착성, 고온 고습 환경에서의 형상 안정성, 표면 경도 및 내충격성이 우수한 합성 수지 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

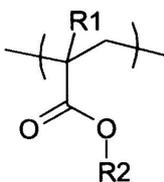
[0008] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 폴리카보네이트 수지층의 편면에 특정한 구조를 갖는 바이닐 공중합 수지를 적층시킨 합성 수지 적층체로 함으로써, 이들 특성을 구비한 합성 수지 적층체가 얻어진다는 것을 발견하여, 본 발명에 도달했다.

[0009] 즉, 본 발명은, 이하의 합성 수지 적층체 및 그 합성 수지 적층체를 이용한 투명성 재료를 제공하는 것이다.

[0010] 1. 바이닐 공중합 수지(A)층 및 폴리카보네이트 수지(B)층을 갖고, (B)층의 편면에 (A)층이 직접 적층된 합성 수지 적층체로서,

[0011] 상기 바이닐 공중합 수지(A)가, 하기 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)와, 하기 화학식 2로 표시되는 지방족 바이닐 구성 단위(b)를 포함하고, 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)와 상기 지방족 바이닐 구성 단위(b)의 합계 비율이 상기 바이닐 공중합 수지(A) 중의 전체 구성 단위의 합계에 대하여 90 내지 100몰%이며, 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)의 비율이 상기 바이닐 공중합 수지(A) 중의 전체 구성 단위의 합계에 대하여 65 내지 80몰%인 것을 특징으로 하는 합성 수지 적층체.

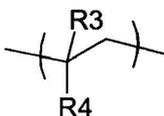
[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] (상기 화학식 중, R1은 수소 원자 또는 메틸기이며, R2는 탄소수 1 내지 18의 알킬기이다.)

[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] (상기 화학식 중, R3은 수소 원자 또는 메틸기이며, R4는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소 치환기를 갖는 경우가 있는 사이클로헥실기이다.)

[0018] 2. 상기 1에 있어서, 바이닐 공중합 수지(A)가, 적어도 1종의 (메트)아크릴산 에스터 모노머와 적어도 1종의 방향족 바이닐 모노머를 중합한 후, 상기 방향족 바이닐 모노머 유래의 방향족 2중 결합의 70% 이상을 수소화하여 수득된 것인, 합성 수지 적층체.

[0019] 3. 상기 1 또는 2에 있어서, 상기 화학식 1에서, R1 및 R2가 메틸기인 합성 수지 적층체.

[0020] 4. 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 2에서, R3이 수소 원자이며, R4가 사이클로헥실기인 합

성 수지 적층체.

- [0021] 5. 상기 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 바이닐 공중합 수지(A) 및/또는 폴리카보네이트 수지(B)가 자외선 흡수제를 함유하는, 합성 수지 적층체.
- [0022] 6. 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 바이닐 공중합 수지(A)층 상에 하드 코팅 처리를 실시한, 합성 수지 적층체.
- [0023] 7. 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 바이닐 공중합 수지(A)층 상 및 폴리카보네이트 수지(B)층 상에 하드 코팅 처리를 실시한, 합성 수지 적층체.
- [0024] 8. 상기 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 편면 또는 양면에 반사 방지 처리, 방오 처리, 대전 방지 처리, 내후성 처리 및 방현 처리로부터 선택되는 어느 1개 이상의 처리를 실시한, 합성 수지 적층체.
- [0025] 9. 상기 1 내지 8 중 어느 하나에 기재된 합성 수지 적층체로 이루어지는 투명성 기관 재료.
- [0026] 10. 상기 1 내지 8 중 어느 하나에 기재된 합성 수지 적층체로 이루어지는 투명성 보호 재료.

발명의 효과

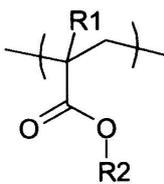
[0027] 본 발명에 의하면, 고온 고습 환경에서의 형상 안정성, 및 표면 경도 및 내충격성이 우수한 합성 수지 적층체가 제공되며, 상기 합성 수지 적층체는 투명성 기관 재료, 투명성 보호 재료로서 사용된다. 구체적으로는 휴대 전화 단말, 휴대형 전자 장난감, 휴대 정보 단말, 모바일 PC와 같은 휴대형의 디스플레이 디바이스나, 노트북형 PC, 데스크탑형 PC 액정 모니터, 액정 텔레비전과 같은 설치형 디스플레이 디바이스 등에 적합하게 사용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 합성 수지 적층체는, 바이닐 공중합 수지(A)층 및 폴리카보네이트 수지(B)층을 갖고, 상기 폴리카보네이트 수지(B)층의 편면에 상기 바이닐 공중합 수지(A)층이 직접 적층된 합성 수지 적층체로서,

[0029] 상기 바이닐 공중합 수지(A)가, 하기 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)와, 하기 화학식 2로 표시되는 지방족 바이닐 구성 단위(b)를 포함하고, 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)와 상기 지방족 바이닐 구성 단위(b)의 합계 비율이 상기 바이닐 공중합 수지(A) 중의 전체 구성 단위의 합계에 대하여 90 내지 100몰%이며, 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)의 비율이 상기 바이닐 공중합 수지(A) 중의 전체 구성 단위의 합계에 대하여 65 내지 80몰%인 것을 특징으로 하는 것이다.

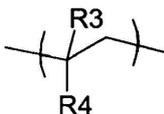
[0030] [화학식 1]



[0031]

[0032] (상기 화학식 중, R1은 수소 원자 또는 메틸기이며, R2는 탄소수 1 내지 18의 알킬기이다.)

[0033] [화학식 2]



[0034]

[0035] (상기 화학식 중, R3은 수소 원자 또는 메틸기이며, R4는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소 치환기를 갖는 경우가 있는 사이클로헥실기이다.)

[0036] 본 발명의 합성 수지 적층체는, 폴리카보네이트 수지(B)층의 편면에만 바이닐 공중합 수지(A)층이 적층된다. 편면에만 바이닐 공중합 수지(A)가 적층되면, 딱딱한 구조인 바이닐 공중합 수지(A)층 측에 면 충격을 주었을 때에, 그 반대 면이 부드러운 구조의 폴리카보네이트 수지(B)층인 것에 의해 충격을 완화시켜, 충격에 의한 파

괴를 발생시키는 경우가 적다. 한편, 폴리카보네이트 수지(B)층의 양면에 바이닐 공중합 수지(A)층을 적층시킨 적층체는, 그 적층체의 편면에 먼 충격을 주었을 때에 그 반대 면이 딱딱한 구조의 바이닐 공중합 수지(A)층인 것에 의해, 충격에 의한 파괴를 발생시키기 쉬워 바람직하지 않다.

- [0037] 상기 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위에서, R2는 탄소수 1 내지 18의 알킬기이며, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 뷰틸기, 라우릴기, 스테아릴기, 사이클로헥실기, 아이소보닐기 등을 들 수 있다.
- [0038] 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위 중, 바람직한 것은 R2가 메틸기 및/또는 에틸기인 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위이며, 더욱 바람직한 것은 R1이 메틸기이며, R2가 메틸기인 메타크릴산 메틸 구성 단위이다.
- [0039] 상기 화학식 2로 표시되는 지방족 바이닐 구성 단위로서는, 예컨대, R3이 수소 원자 또는 메틸기이며, R4가 사이클로헥실기 또는 탄소수 1 내지 4의 탄화수소 치환기를 갖는 사이클로헥실기인 것을 들 수 있다.
- [0040] 상기 지방족 바이닐 구성 단위 중, 바람직한 것은 R3이 수소 원자이며, R4가 사이클로헥실기인 지방족 바이닐 구성 단위이다.
- [0041] 본 발명에서 이용하는 바이닐 공중합 수지(A)는, 주로 상기 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)와, 상기 화학식 2로 표시되는 지방족 바이닐 구성 단위(b)로 이루어진다. 바이닐 공중합 수지(A)는, 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)를 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 좋고, 상기 지방족 바이닐 구성 단위(b)를 1종 또는 2종 이상 함유하고 있어도 좋다.
- [0042] 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)와 상기 지방족 바이닐 구성 단위(b)의 합계 비율은, 상기 바이닐 공중합 수지(A) 중의 전체 구성 단위의 합계에 대하여 90 내지 100몰%이며, 바람직하게는 95 내지 100몰%이며, 보다 바람직하게는 98 내지 100몰%이다.
- [0043] 즉, 상기 바이닐 공중합 수지(A)는, 전체 구성 단위의 합계에 대하여 10몰% 이하의 범위에서, 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a) 및 상기 지방족 바이닐 구성 단위(b) 이외의 구성 단위를 함유하고 있어도 좋다.
- [0044] 상기 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a) 및 상기 지방족 바이닐 구성 단위(b) 이외의 구성 단위로서는, 예컨대, (메트)아크릴산 에스터 모노머와 방향족 바이닐 모노머를 중합한 후에 상기 방향족 바이닐 모노머 유래의 방향족 2중 결합을 수소화하여 수득된 바이닐 공중합 수지(A)에 있어서의, 수소화되어 있지 않은 방향족 2중 결합을 포함하는 방향족 바이닐 모노머 유래의 구성 단위 등을 들 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)의 비율은, 상기 바이닐 공중합 수지(A) 중의 전체 구성 단위의 합계에 대하여 65 내지 80몰%이며, 바람직하게는 70 내지 80몰%이다.
- [0046] 바이닐 공중합 수지(A) 중의 전체 구성 단위의 합계에 대한 (메트)아크릴산 에스터 구성 단위(a)의 비율이 65몰% 미만이면, 폴리카보네이트 수지(B)와의 밀착성이나 표면 경도가 저하되어, 실용적이지 않은 경우가 있다. 또한, 80몰%를 초과하면, 적층체의 흡수에 의한 휨이 발생하여, 실용적이지 않은 경우가 있다.
- [0047] 바이닐 공중합 수지(A)의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 적어도 1종의 (메트)아크릴산 에스터 모노머와 적어도 1종의 방향족 바이닐 모노머를 중합한 후, 상기 방향족 바이닐 모노머 유래의 방향족 2중 결합을 수소화하여 수득된 것이 적합하다. 한편, (메트)아크릴산이란, 메타크릴산 및/또는 아크릴산을 나타낸다.
- [0048] 이때에 사용되는 방향족 바이닐 모노머로서는, 구체적으로는 스타이렌, α -메틸스타이렌, p-하이드록시스타이렌, 알콕시스타이렌, 클로로스타이렌, 및 그들의 유도체 등을 들 수 있다. 이들 중에서 바람직한 것은 스타이렌이다.
- [0049] (메트)아크릴산 에스터 모노머와 방향족 바이닐 모노머의 중합에는, 공지된 방법을 이용할 수 있지만, 예컨대, 피상 중합법이나 용액 중합법 등에 의해 제조할 수 있다.
- [0050] 피상 중합법은, 상기 모노머, 중합 개시제를 포함하는 모노머 조성물을 완전 혼합조에 연속적으로 공급하여, 100 내지 180℃에서 연속 중합하는 방법 등에 의해 행해진다. 상기 모노머 조성물은, 필요에 따라 연쇄 이동제를 포함하여도 좋다.
- [0051] 중합 개시제는 특별히 한정되지 않지만, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-뷰틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 과산화벤조일, 1,1-다이(t-헥실퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, 1,1-다이(t-헥실퍼옥시)사이클로헥세인, 1,1-다이(t-뷰틸퍼옥시)사이클로헥세인, t-헥실프로폭시아이소프로필 모노카보네이트, t-아밀퍼옥시노멀옥토에이트, t-뷰틸퍼옥시아이소프로필 모노카보네이트, 다이-t-뷰틸퍼옥사이드 등의 유기 과산화물, 2,2'-아조비

스아이소뷰티로나이트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸뷰티로나이트릴), 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸발레로나이트릴) 등의 아조 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 이용할 수 있다.

- [0052] 연쇄 이동제는 필요에 따라 사용하며, 예컨대, α -메틸스타이렌 다이머를 들 수 있다.
- [0053] 용액 중합법에 사용되는 용매로서는, 예컨대, 톨루엔, 자일렌, 사이클로헥세인, 메틸사이클로헥세인 등의 탄화수소계 용매, 아세트산 에틸, 아이소뷰티르산 메틸 등의 에스터계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인 등의 에터계 용매, 메탄올, 아이소프로판올 등의 알코올계 용매 등을 들 수 있다.
- [0054] (메트)아크릴산 에스터 모노머와 방향족 바이닐 모노머를 중합한 후의 수소화 반응에 사용되는 용매는 상기 중합 용매와 같더라도 다르더라도 좋다. 예컨대, 사이클로헥세인, 메틸사이클로헥세인 등의 탄화수소계 용매, 아세트산 에틸, 아이소뷰티르산 메틸 등의 에스터계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인 등의 에터계 용매, 메탄올, 아이소프로판올 등의 알코올계 용매 등을 들 수 있다.
- [0055] 상기한 바와 같이 하여 (메트)아크릴산 에스터 모노머와 방향족 바이닐 모노머를 중합한 후, 상기 방향족 바이닐 모노머 유래의 방향족 2중 결합을 수소화함으로써, 본 발명에 사용되는 바이닐 공중합 수지(A)가 얻어진다.
- [0056] 수소화 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예컨대, 수소 압력 3 내지 30MPa, 반응 온도 60 내지 250℃에서 배치식 또는 연속 유통식으로 행할 수 있다. 온도를 60℃ 이상으로 하는 것에 의해 반응 시간이 지나치게 걸리는 경우가 없고, 또한 250℃ 이하로 하는 것에 의해 분자쇄의 절단이나 에스터 부위의 수소화를 일으키는 경우가 적다.
- [0057] 수소화 반응에 사용되는 촉매로서는, 예컨대, 니켈, 팔라듐, 백금, 코발트, 루테튬, 로듐 등의 금속, 또는 그들 금속의 산화물 또는 염 또는 착체 화합물을, 카본, 알루미늄, 실리카, 실리카·알루미나, 규조토 등의 다공성 담체에 담지한 고체 촉매 등을 들 수 있다.
- [0058] 상기 바이닐 공중합 수지(A)는, 방향족 바이닐 모노머 유래의 방향족 2중 결합의 70% 이상이 수소화된 것이 바람직하다. 즉, 방향족 바이닐 모노머 유래의 구성 단위 중의 방향족 2중 결합의 미수소화 부위의 비율은 30% 이하인 것이 바람직하다. 30%를 초과하는 범위이면 바이닐 공중합 수지(A)의 투명성이 저하되는 경우가 있다. 보다 바람직하게는 10% 미만의 범위이며, 더욱 바람직하게는 5% 미만의 범위이다.
- [0059] 상기 바이닐 공중합 수지(A)의 중량 평균 분자량은 특별히 제한은 없지만, 강도 및 성형성의 관점에서, 50,000 내지 400,000인 것이 바람직하고, 70,000 내지 300,000인 것이 보다 바람직하다.
- [0060] 상기 중량 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 표준 폴리스타이렌 환산의 중량 평균 분자량이다.
- [0061] 상기 바이닐 공중합 수지(A)에는, 투명성을 손상시키지 않는 범위에서 다른 수지를 블렌딩할 수 있다. 예컨대, 메타크릴산 메틸-스타이렌 공중합 수지, 폴리메타크릴산 메틸, 폴리스타이렌, 폴리카보네이트, 사이클로올레핀(코)폴리머 수지, 아크릴로나이트릴-스타이렌 공중합 수지, 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔-스타이렌 공중합 수지, 각종 엘라스토머 등을 들 수 있다.
- [0062] 상기 바이닐 공중합 수지(A)의 유리전이온도는, 110 내지 140℃의 범위인 것이 바람직하다. 유리전이온도가 110℃ 이상인 것에 의해 본 발명에서 제공되는 적층체가 열 환경 또는 습열 환경에서 변형이나 균열을 발생시키는 경우가 적고, 또한 140℃ 이하인 것에 의해 경면 롤이나 부형 롤에 의한 연속식 열 부형, 또는 경면 금형이나 부형 금형에 의한 배치식 열 부형 등의 가공성이 우수하다. 한편, 본 발명에서의 유리전이온도란, 시차 주사 열량 측정 장치를 이용하여 시료 10mg, 승온 속도 10℃/분에서 측정하여 중점법(中点法)으로 산출했을 때의 온도이다.
- [0063] 본 발명에서 이용하는 폴리카보네이트 수지(B)는 특별히 한정되지 않고, 비스페놀 화합물로부터 공지된 방법으로 제조된 중합체를 이용할 수 있다. 예컨대, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인과 탄산 다이에스테르로부터 에스터 교환법에 의해 수득된 탄산 에스터 중합체 등을 들 수 있다.
- [0064] 본 발명에서의 바이닐 공중합 수지(A) 및/또는 폴리카보네이트 수지(B)에는 자외선 흡수제를 함유시켜도 좋다. 자외선 흡수제로서는, 예컨대, 2,4-다이하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-도데실옥시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥타데실옥시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시-4,4'-다이메톡시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논

등의 벤조페논계 자외선 흡수제, 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)벤조트리아아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-다이-t-부틸페닐)벤조트리아아졸, 2-(2-하이드록시-3-t-부틸-5-메틸페닐)벤조트리아아졸, (2H-벤조트리아아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀 등의 벤조트리아아졸계 자외선 흡수제, 살리실산 페닐, 2,4-다이-t-부틸페닐-3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤조에이트 등의 벤조에이트계 자외선 흡수제, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)세바케이트 등의 힌더드 아민계 자외선 흡수제, 2,4-다이페닐-6-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-다이페닐-6-(2-하이드록시-4-에톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-다이페닐-6-(2-하이드록시-4-프로폭시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-다이페닐-6-(2-하이드록시-4-부톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-다이페닐-6-(2-하이드록시-4-헥실옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-다이페닐-6-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-다이페닐-6-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-다이페닐-6-(2-하이드록시-4-벤질옥시페닐)-1,3,5-트리아진 등의 트리아진계 자외선 흡수제 등을 들 수 있다. 바이닐 공중합 수지(A) 및/또는 폴리카보네이트 수지(B)에 자외선 흡수제를 혼합하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 전량 컴파운딩하는 방법, 마스터 배치를 드라이 블렌딩하는 방법, 전량 드라이 블렌딩하는 방법 등을 이용할 수 있다.

[0065] 또한, 본 발명에서의 바이닐 공중합 수지(A) 및 폴리카보네이트 수지(B)에는, 투명성을 손상시키지 않는 범위에서 각종 첨가제를 혼합하여 사용할 수 있다. 첨가제로서는, 예컨대, 향산화제나 항착색제, 향대전제, 이형제, 활제, 염료, 안료 등을 들 수 있다. 혼합의 방법은 특별히 한정되지 않고, 전량 컴파운딩하는 방법, 마스터 배치를 드라이 블렌딩하는 방법, 전량 드라이 블렌딩하는 방법 등을 이용할 수 있다.

[0066] 본 발명의 합성 수지 적층체의 제조 방법으로서, 공압출에 의한 방법을 이용할 수 있다.

[0067] 공압출의 방법은 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 피드 블록(feed block) 방식에서는, 피드 블록으로 폴리카보네이트 수지(B)층의 편면에 바이닐 공중합 수지(A)층을 적층하고, T 다이로 시트 형상으로 압출한 후, 성형 물을 통과시키면서 냉각시켜 원하는 합성 수지 적층체를 형성한다. 또한, 멀티 매니폴드(multi manifold) 방식에서는, 멀티 매니폴드 다이 내에서 폴리카보네이트 수지(B)층의 편면에 바이닐 공중합 수지(A)층을 적층하고, 시트 형상으로 압출한 후, 성형 물을 통과시키면서 냉각시켜 원하는 합성 수지 적층체를 형성한다.

[0068] 본 발명의 합성 수지 적층체의 두께는 0.1 내지 10.0mm의 범위인 것이 바람직하다. 0.1mm 이상인 것에 의해 전사 불량이나 두께 정밀도 불량이 발생하는 경우가 적고, 또한 10.0mm 이하인 것에 의해 성형 후의 냉각 불균일 등에 의한 두께 정밀도 불량이나 외관 불량이 발생하는 경우가 적다. 보다 바람직하게는 0.2 내지 5.0mm의 범위이며, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 3.0mm의 범위이다.

[0069] 본 발명의 합성 수지 적층체에서의 바이닐 공중합 수지(A)층의 두께는 10 내지 500 μ m의 범위인 것이 바람직하다. 10 μ m 미만이면 표면 경도, 내찰상성 및 내후성이 부족한 경우가 있다. 또한, 500 μ m를 초과하면 내충격성이 부족한 경우가 있다. 바람직하게는 30 내지 100 μ m의 범위이다.

[0070] 본 발명의 합성 수지 적층체는 바이닐 공중합 수지(A)층 상, 또는 바이닐 공중합 수지(A)층 상 및 폴리카보네이트 수지(B)층 상에 하드 코팅 처리를 실시하여도 좋다.

[0071] 상기 하드 코팅 처리로서는, 열 에너지 및/또는 빛 에너지를 이용하여 경화시키는 하드 코팅 도료를 이용하는 것에 의해 하드 코팅층을 형성하는 것을 들 수 있다. 열 에너지를 이용하여 경화시키는 하드 코팅 도료로서는, 예컨대, 폴리오가노실록세인계, 가교형 아크릴계 등의 열 경화성 수지 조성물을 들 수 있다. 또한, 빛 에너지를 이용하여 경화시키는 하드 코팅 도료로서는, 예컨대, 단작용 및/또는 다작용인 아크릴레이트 모노머 및/또는 올리고머로 이루어지는 수지 조성물에 광 중합 개시제가 더해진 광 경화성 수지 조성물 등을 들 수 있다.

[0072] 본 발명에서, 바이닐 공중합 수지(A)층 상에 실시되는, 열 에너지를 이용하여 경화시키는 하드 코팅 도료로서는, 예컨대, 오가노트리아알콕시실레인(a1) 100질량부와, 입경이 4 내지 20nm인 콜로이드 실리카(colloidal silica)를 10 내지 50질량% 함유하는 콜로이드 실리카 용액(a2) 50 내지 200질량부로 이루어지는 수지 조성물 100질량부에, 아민 카복실레이트 및/또는 제4급 암모늄 카복실레이트(a3)가 1 내지 5질량부 첨가된 열 경화성 수지 조성물 등을 들 수 있다.

[0073] 본 발명에서, 바이닐 공중합 수지(A)층 상에 실시되는, 빛 에너지를 이용하여 경화시키는 하드 코팅 도료로서는, 예컨대, 트리스(아크릴옥시에틸)아이소사이아누레이트(b1) 40 내지 80질량%와, (b1)과 공중합 가능한 2작용 및/또는 3작용의 (메트)아크릴레이트 화합물(b2) 20 내지 40질량%로 이루어지는 수지 조성물의 100질량부에 광 중합 개시제(b3)가 1 내지 10질량부 첨가된 광 경화성 수지 조성물 등을 들 수 있다.

[0074] 본 발명에서, 폴리카보네이트 수지(B)층 상에 실시되는, 빛 에너지를 이용하여 경화시키는 하드 코팅 도료로서

는, 예컨대, 1,9-노네인다이올다이아크릴레이트(c1) 20 내지 60질량%와, (c1)과 공중합 가능한 2작용 이상의 다작용 (메트)아크릴레이트 모노머 및 2작용 이상의 다작용 우레탄(메트)아크릴레이트 올리고머 및/또는 2작용 이상의 다작용 폴리에스터(메트)아크릴레이트 올리고머 및/또는 2작용 이상의 다작용 에폭시(메트)아크릴레이트 올리고머로 이루어지는 화합물(c2) 40 내지 80질량%로 이루어지는 수지 조성물의 100질량부에 광 중합 개시제 (c3)가 1 내지 10질량부 첨가된 광 경화성 수지 조성물 등을 들 수 있다.

[0075] 상기 하드 코팅 도료를 도포하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예컨대, 솔, 그라비아 롤, 딥핑(dipping), 흐름 코팅, 스프레이, 잉크 젯, 일본 특허 제4161182호 공보에 기재된 방법 등을 들 수 있다.

[0076] 본 발명의 합성 수지 적층체에는, 그 편면 또는 양면에 반사 방지 처리, 방오 처리, 대전 방지 처리, 내후성 처리 및 방현 처리 중 어느 1개 이상을 실시할 수 있다. 반사 방지 처리, 방오 처리, 대전 방지 처리, 내후성 처리 및 방현 처리의 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예컨대, 반사 저감 도료를 도포하는 방법, 유전체 박막을 증착하는 방법, 대전 방지 도료를 도포하는 방법 등을 들 수 있다.

[0077] 본 발명의 합성 수지 적층체는 투명성을 갖고, 전광선 투과율은 80% 이상, 바람직하게는 88% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상이다.

[0078] **실시예**

[0079] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 제한되는 것이 아니다.

[0080] 실시예 및 비교예에서 수득된 합성 수지 적층체의 평가는 아래와 같이 행해졌다.

[0081] <층간 밀착성(R25mm 구부림) 시험>

[0082] 합성 수지 적층체의 시험편을 10cm 사방으로 절단하고, 온도 23℃, 상대 습도 50%의 환경에 24시간 이상 방치하여 상태 조정 후, 바이닐 공중합 수지(A)층 측이 외측이 되도록 반경 25mm의 원통에 그 측면을 따르도록 째 눌러, 외관에 변화가 없는 것을 합격으로 했다.

[0083] <고온 고습 폭로 시험>

[0084] 합성 수지 적층체의 시험편을 10cm 사방으로 절단하고, 온도 23℃, 상대 습도 50%의 환경에 24시간 이상 방치하여 상태 조정 후, 온도 85℃, 상대 습도 85%로 설정한 환경 시험기 중에 모서리를 지지점으로 하여 시험편을 매달고, 그 상태로 72시간 유지했다. 꺼낸 시험편을, 밀으로 볼록한 상태로 수평면 상에 정치시키고, 시험편의 네 귀퉁이와 수평면의 간극 길이의 변화량을 합산하고, 형상 안정성으로 하여 평가했다.

[0085] 두께 1.2mm의 시험편에 관해서는 변화량 1.5mm 이하를 합격으로 하고, 두께 0.5mm의 시험편에 관해서는 변화량 3.0mm 이하를 합격으로 했다.

[0086] <연필 긁기 정도 시험>

[0087] JIS K 5600-5-4에 준거하여, 표면에 대하여 각도 45도, 하중 750g에서 바이닐 공중합 수지(A)층의 표면에 점차로 경도를 증가시켜 연필을 째 눌러, 상처 자국을 발생시키지 않은 가장 딱딱한 연필의 경도를 연필 경도로 하여 평가했다. 하드 코팅 미처리 시험편에 관해서는 연필 정도 2H 이상을 합격으로 하고, 하드 코팅 처리한 시험편에 관해서는 연필 정도 3H 이상을 합격으로 했다.

[0088] <내충격성 시험>

[0089] 합성 수지 적층체의 시험편을 80mm 사방으로 절단하고, 온도 23℃, 상대 습도 50%의 환경에 24시간 이상 방치하여 상태 조정 후, 직경 50mm의 원형 플랜지에 바이닐 공중합 수지(A)층을 위로 하여 고정하고, 바이닐 공중합 수지(A)층 상에 점차로 높이를 증가시켜 질량 40g 또는 80g, 선단 반경 2.5mm의 금속제 추를 추의 선단 부분이 충돌하도록 낙하시켜, 파괴가 생기지 않은 가장 높은 낙하 높이를 내충격성으로 하여 평가했다.

[0090] 두께 1.2mm에서 하드 코팅 미처리 및 하드 코팅 편면 처리의 시험편에 관해서는, 질량 80g의 추를 이용하여 낙하 높이 50cm 미만에서 파괴가 생기지 않는 것을 합격으로 하고, 두께 1.2mm에서 하드 코팅 양면 처리의 시험편에 관해서는, 질량 40g의 추를 이용하여 낙하 높이 50cm 미만에서 파괴가 생기지 않는 것을 합격으로 하고, 두께 0.5mm에서 하드 코팅 미처리, 하드 코팅 편면 처리 및 하드 코팅 양면 처리의 시험편에 관해서는, 질량 40g의 추를 이용하여 낙하 높이 20cm 미만에서 파괴가 생기지 않는 것을 합격으로 했다.

- [0091] <전광선 투과율 측정>
- [0092] 색채·탁도 동시 측정기 COH400(니폰덴쇼쿠공업사제)을 이용하여 시험편의 전광선 투과율을 측정했다. 전광선 투과율이 90% 이상인 것을 합격으로 했다.
- [0093] 합성예 1 [바이닐 공중합 수지(A1)의 제조]
- [0094] 정제한 메타크릴산 메틸(미쓰비시가스화학사제) 77.000몰%와, 정제한 스타이렌(와코순야쿠공업사제) 22.998몰%와, 중합 개시제로서 t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(알케마요시토미사제, 상품명: 루페록스 575) 0.002몰%로 이루어지는 모노머 조성물을, 헬리컬 리본 날개 부착 10L 완전 혼합조에 1kg/h로 연속적으로 공급하고, 평균 체류 시간 2.5시간, 중합 온도 150℃에서 연속 중합을 행했다. 중합조의 액면이 일정해지도록 기저부에서 연속적으로 뽑아내고, 탈용제 장치로 도입하여 펠렛 형상의 바이닐 공중합 수지(A1')를 수득했다.
- [0095] 수득된 바이닐 공중합 수지(A1')를 아이소뷰티르산 메틸(간토화학사제)에 용해하여, 10질량% 아이소뷰티르산 메틸 용액을 조제했다. 1000mL 오토클레이브 장치에 (A1')의 10질량% 아이소뷰티르산 메틸 용액을 500질량부, 10질량% Pd/C(NE켄캣사제)를 1질량부 투입하고, 수소압 9MPa, 200℃에서 15시간 유지하여, 바이닐 공중합 수지(A1')의 방향족 2중 결합 부위를 수소화했다. 필터에 의해 촉매를 제거하고, 탈용제 장치로 도입하여 펠렛 형상의 바이닐 공중합 수지(A1)를 수득했다. ¹H-NMR에 의한 측정의 결과, 바이닐 공중합 수지(A1)에서의 메타크릴산 메틸 구성 단위의 비율은 75몰%이며, 또한 파장 260nm에서의 흡광도 측정의 결과, 방향족 2중 결합 부위의 수소화 반응물은 99%였다. 겔 침투 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량(표준 폴리스타이렌 환산)은 125,000이었다.
- [0096] 합성예 2 [바이닐 공중합 수지(A2)의 제조]
- [0097] 합성예 1에서 사용한 메타크릴산 메틸의 사용량을 50.000몰%로 하고, 또한 스타이렌의 사용량을 49.998몰%로 한 것 이외는 합성예 1과 마찬가지로 하여 바이닐 공중합 수지(A2)를 수득했다. ¹H-NMR에 의한 측정의 결과, 바이닐 공중합 수지(A2)에서의 메타크릴산 메틸 구성 단위의 비율은 48몰%이며, 또한 파장 260nm에서의 흡광도 측정의 결과, 방향족 2중 결합 부위의 수소화 반응물은 99%였다. 겔 침투 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량(표준 폴리스타이렌 환산)은 170,000이었다.
- [0098] 합성예 3 [바이닐 공중합 수지(A3)의 제조]
- [0099] 합성예 1에서 사용한 메타크릴산 메틸의 사용량을 60.019몰%로 하고, 또한 스타이렌의 사용량을 39.979몰%로 한 것 이외는 합성예 1과 마찬가지로 하여 바이닐 공중합 수지(A3)를 수득했다. ¹H-NMR에 의한 측정의 결과, 바이닐 공중합 수지(A3)에서의 메타크릴산 메틸 구성 단위의 비율은 58몰%이며, 또한 파장 260nm에서의 흡광도 측정의 결과, 방향족 2중 결합 부위의 수소화 반응물은 99%였다. 겔 침투 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량(표준 폴리스타이렌 환산)은 155,000이었다.
- [0100] 합성예 4 [바이닐 공중합 수지(A4)의 제조]
- [0101] 합성예 1에서 사용한 메타크릴산 메틸의 사용량을 92.000몰%로 하고, 또한 스타이렌의 사용량을 7.998몰%로 한 것 이외는 합성예 1과 마찬가지로 하여 바이닐 공중합 수지(A4)를 수득했다. ¹H-NMR에 의한 측정의 결과, 바이닐 공중합 수지(A4)에서의 메타크릴산 메틸 구성 단위의 비율은 90몰%이며, 또한 파장 260nm에서의 흡광도 측정의 결과, 방향족 2중 결합 부위의 수소화 반응물은 99%였다. 겔 침투 크로마토그래피에 의해 측정된 중량 평균 분자량(표준 폴리스타이렌 환산)은 120,000이었다.
- [0102] 합성예 5 [바이닐 공중합 수지(A)층에 피복하는 하드 코팅용 열 경화성 수지 조성물(a)의 제조]
- [0103] 교반익과 적하 장치를 구비한 혼합조에, 메틸트라이메톡시실레인 100질량부와 아세트산 1질량부를 가하여 혼합하고, 빙수욕에서 냉각시켜 0 내지 10℃로 유지하면서 교반했다. 이어서, 평균 입경 10 내지 20nm의 콜로이드 실리카 30질량% 용액(닛산화학공업사제, 상품명: 스노우텍스 30) 84질량부를 적하하고 10℃로 유지하면서 4시간 교반했다. 또한, 평균 입경 10 내지 20nm의 콜로이드 실리카 25 내지 26질량% 용액(닛산화학사제, 상품명: 스노우텍스 IBA-ST) 84질량부를 적하하고 20℃로 유지하면서 50시간 교반했다. 아세트산 셀로솔브 45질량부와, 아이소뷰틸알코올 50질량부와, 폴리옥시알킬렌글라이콜다이에틸실록세인 공중합체(신에쓰화학공업사제, 상품명: KP-341) 0.02질량부로 이루어지는 혼합물을 25℃로 유지하면서 1시간에 걸쳐 적하 혼합하고, 2,4-다이하이드록시벤조페논을 수지분 100질량부에 대하여 10질량부 첨가하여, 하드 코팅용 열 경화성 수지 조성물(a)을 수득했

다.

- [0104] 합성예 6 [바이닐 공중합 수지(A)층에 피복하는 하드 코팅용 광 경화성 수지 조성물(b)의 제조]
- [0105] 교반익을 구비한 혼합조에, 트리스(2-아크릴옥시에틸)아이소사이아누레이드(Aldrich사제) 60질량부와, 네오펜틸 글라이콜 올리고아크릴레이트(오사카유기화학공업사제, 상품명: 215D) 40질량부와, 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀옥사이드(지바제팬사제, 상품명: DAROCUR TPO) 1질량부와, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤(Aldrich사제) 0.3질량부와, 2-(2H-벤조트리아자졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀(지바제팬사제, 상품명: TINUVIN234) 1질량부로 이루어지는 혼합물을 도입하고, 40℃로 유지하면서 1시간 교반하여, 하드 코팅용 광 경화성 수지 조성물(b)을 수득했다.
- [0106] 합성예 7 [폴리카보네이트 수지(B)층에 피복하는 하드 코팅용 광 경화성 수지 조성물(c)의 제조]
- [0107] 교반익을 구비한 혼합조에, 1,9-노네인다이올다이아크릴레이트(오사카유기화학공업사제, 상품명: 비스코트 #260) 40질량부와, 6작용 우레탄아크릴레이트 올리고머(신나카무라화학공업사제, 상품명: U-6HA) 40질량부와, 석신산/트라이메틸올에테인/아크릴산의 몰비 1/2/4 축합물 20질량부와, 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀 옥사이드(지바제팬사제, 상품명: DAROCUR TPO) 2.8질량부와, 벤조페논(Aldrich사제) 1질량부와, 2-(2H-벤조트리아자졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀(지바제팬사제, 상품명: TINUVIN234) 1질량부로 이루어지는 혼합물을 도입하고, 40℃로 유지하면서 1시간 교반하여, 하드 코팅용 광 경화성 수지 조성물(c)을 수득했다.
- [0108] 실시예 1
- [0109] 축 직경 35mm의 단축 압출기와, 축 직경 65mm의 단축 압출기와, 전체 압출기에 연결된 피드 블록과, 피드 블록에 연결된 T 다이를 갖는 다층 압출 장치를 이용하여 합성 수지 적층체를 성형했다. 축 직경 35mm의 단축 압출기에 합성예 1에서 수득한 바이닐 공중합 수지(A1)를 연속적으로 도입하여, 실린더 온도 240℃, 토출 속도 2.6kg/h의 조건으로 압출했다. 또한, 축 직경 65mm의 단축 압출기에 폴리카보네이트 수지(B)(미쓰비시엔지니어링플라스틱사제, 상품명: 유필론 S-1000)를 연속적으로 도입하여, 실린더 온도 280℃, 토출 속도 50.0kg/h로 압출했다. 전체 압출기에 연결된 피드 블록은 2중 2층의 분배 핀을 구비하고, 온도 270℃로 하여 바이닐 공중합 수지(A1)와 폴리카보네이트 수지(B)를 도입하여 적층했다. 그 앞에 연결된 온도 270℃의 T 다이에서 시트 형상으로 압출하고, 상류 측으로부터 온도 120℃, 130℃, 190℃로 한 3개의 경면 마무리 롤로 경면을 전사하면서 냉각시켜, 바이닐 공중합 수지(A1)층과 폴리카보네이트 수지(B)층의 적층체(D1)를 수득했다. 수득된 적층체의 두께는 1.2mm, 바이닐 공중합 수지(A1)층의 두께는 중앙 부근에서 60 μ m였다.
- [0110] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없으므로 합격이며, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 0.9mm로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 2H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 70cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이며, 종합 판정은 합격이었다.
- [0111] 실시예 2
- [0112] 실시예 1에서 사용한 바이닐 공중합 수지(A1)의 토출 속도를 4.8kg/h로 하고, 폴리카보네이트 수지(B)의 토출 속도를 35kg/h로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 바이닐 공중합 수지(A1)층과 폴리카보네이트 수지(B)층의 적층체(D2)를 수득했다. 수득된 적층체의 두께는 0.5mm, 바이닐 공중합 수지(A1)층의 두께는 중앙 부근에서 60 μ m였다.
- [0113] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없으므로 합격이며, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 0.5mm로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 2H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 30cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이며, 종합 판정은 합격이었다.
- [0114] 실시예 3
- [0115] 실시예 1에서 얻은 적층체(D1)의 바이닐 공중합 수지(A1)층 상에, 합성예 5에서 얻은 하드 코팅용 열 경화성 수지 조성물(a)을 경화 후의 도막 두께가 3 내지 8 μ m가 되도록 바 코터를 이용하여 도포하고, 25℃에서 15분간 건조시킨 후, 130℃로 설정한 열풍 순환 건조기에서 1시간 경화시켜, 바이닐 공중합 수지(A1)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E1)를 수득했다.
- [0116] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없으므로 합격이며, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 1.2mm로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 3H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 60cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이며, 종합 판정은 합격이었다.

- [0117] 실시예 4
- [0118] 실시예 1에서 얻은 적층체(D1)의 바이닐 공중합 수지(A1)층 상에, 합성예 6에서 얻은 하드 코팅용 광 경화성 수지 조성물(b)을 경화 후의 도막 두께가 3 내지 8 μ m가 되도록 바 코터를 이용하여 도포했다. PET 필름으로 덮어 압착한 후, 광원 거리 12cm, 출력 80W/cm의 고압 수은등을 구비한 컨베이어에서 라인 속도 1.5m/분의 조건으로 자외선을 조사하여, 하드 코팅용 광 경화성 수지 조성물(b)을 경화시켰다. PET 필름을 박리하여, 바이닐 공중합 수지(A1)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E2)를 수득했다.
- [0119] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없으므로 합격이며, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 1.3mm로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 60cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이며, 종합 판정은 합격이었다.
- [0120] 실시예 5
- [0121] 실시예 1에서 얻은 적층체(D1)의 바이닐 공중합 수지(A1)층 상에, 합성예 6에서 얻은 하드 코팅용 광 경화성 수지 조성물(b)을 경화 후의 도막 두께가 3 내지 8 μ m가 되도록 바 코터를 이용하여 도포했다. PET 필름으로 덮어 압착한 후, 적층체(D1)의 폴리카보네이트 수지(B)층 상에, 합성예 7에서 얻은 하드 코팅용 광 경화성 수지 조성물(c)을 경화 후의 도막 두께가 3 내지 8 μ m가 되도록 바 코터를 이용하여 도포하고, PET 필름으로 덮어 압착했다. 광원 거리 12cm, 출력 80W/cm의 고압 수은등을 구비한 컨베이어에서 라인 속도 1.5m/분의 조건으로 자외선을 조사하여, 상기 하드 코팅용 광 경화성 수지 조성물(b) 및 (c)를 경화시켰다. PET 필름을 박리하여, 바이닐 공중합 수지(A1)층 상 및 폴리카보네이트 수지(B)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E3)를 수득했다.
- [0122] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없으므로 합격이며, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 1.0mm로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 60cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이며, 종합 판정은 합격이었다.
- [0123] 실시예 6
- [0124] 실시예 3에서 사용한 적층체(D1) 대신에 실시예 2에서 얻은 적층체(D2)를 사용한 것 이외는, 실시예 3과 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A1)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E4)를 수득했다.
- [0125] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없으므로 합격이며, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 2.2mm로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 3H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 30cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이며, 종합 판정은 합격이었다.
- [0126] 실시예 7
- [0127] 실시예 4에서 사용한 적층체(D1) 대신에 실시예 2에서 얻은 적층체(D2)를 사용한 것 이외는, 실시예 4와 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A1)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E5)를 수득했다.
- [0128] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없으므로 합격이며, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 2.2mm로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 30cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이며, 종합 판정은 합격이었다.
- [0129] 실시예 8
- [0130] 실시예 5에서 사용한 적층체(D1) 대신에 실시예 2에서 얻은 적층체(D2)를 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A)층 상 및 폴리카보네이트 수지(B)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E6)를 수득했다.
- [0131] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없으므로 합격이며, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 2.1mm로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 30cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이며, 종합 판정은 합격이었다.
- [0132] 비교예 1
- [0133] 실시예 1에서 사용한 바이닐 공중합 수지(A1) 대신에 합성예 2에서 얻은 바이닐 공중합 수지(A2)를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A2)층과 폴리카보네이트 수지(B)층의 적층체(D3)를 수득했다. 수득된 적층체의 두께는 1.2mm, 바이닐 공중합 수지(A2)층의 두께는 중앙 부근에서 60 μ m였다.

- [0134] 고온 고습 폭로 시험의 결과는 0.5mm로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 60cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, R25mm 구부림 시험의 결과 균열 및 박리가 생겨 불합격이며, 또한 연필 긁기 정도 시험의 결과는 H로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0135] 비교예 2
- [0136] 실시예 2에서 사용한 바이닐 공중합 수지(A1) 대신에 합성예 2에서 얻은 바이닐 공중합 수지(A2)를 사용한 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A2)층과 폴리카보네이트 수지(B)층의 적층체(D4)를 수득했다. 수득된 적층체의 두께는 0.5mm, 바이닐 공중합 수지(A2)층의 두께는 중앙 부근에서 60 μ m였다.
- [0137] 고온 고습 폭로 시험의 결과는 1.2mm로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 30cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, R25mm 구부림 시험의 결과는 균열 및 박리가 생겨 불합격이며, 또한 연필 긁기 정도 시험의 결과는 H로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0138] 비교예 3
- [0139] 실시예 5에서 사용한 적층체(D1) 대신에 비교예 1에서 얻은 적층체(D3)를 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A2)층 상 및 폴리카보네이트 수지(B)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E7)를 수득했다.
- [0140] 고온 고습 폭로 시험의 결과는 0.5mm로 합격이며, 연필 긁기 정도 시험의 결과는 3H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 60cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, R25mm 구부림 시험의 결과는 균열 및 박리가 생겨 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0141] 비교예 4
- [0142] 실시예 1에서 사용한 바이닐 공중합 수지(A1) 대신에 합성예 3에서 얻은 바이닐 공중합 수지(A3)를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A3)층과 폴리카보네이트 수지(B)층의 적층체(D5)를 수득했다. 수득된 적층체의 두께는 1.2mm, 바이닐 공중합 수지(A3)층의 두께는 중앙 부근에서 60 μ m였다.
- [0143] 고온 고습 폭로 시험의 결과는 0.4mm로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 60cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, R25mm 구부림 시험의 결과는 균열 및 박리가 생겨 불합격이며, 또한 연필 긁기 정도 시험의 결과는 H로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0144] 비교예 5
- [0145] 실시예 2에서 사용한 바이닐 공중합 수지(A1) 대신에 합성예 3에서 얻은 바이닐 공중합 수지(A3)를 사용한 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A3)층과 폴리카보네이트 수지(B)층의 적층체(D6)를 수득했다. 수득된 적층체의 두께는 0.5mm, (A3)층의 두께는 중앙 부근에서 60 μ m였다.
- [0146] 고온 고습 폭로 시험의 결과는 1.4mm로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 30cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, R25mm 구부림 시험의 결과는 균열 및 박리가 생겨 불합격이며, 또한 연필 긁기 정도 시험의 결과는 H로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0147] 비교예 6
- [0148] 실시예 5에서 사용한 적층체(D1) 대신에 비교예 4에서 얻은 적층체(D5)를 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A3)층 상 및 폴리카보네이트 수지(B)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E8)를 수득했다.
- [0149] 고온 고습 폭로 시험의 결과는 0.6mm로 합격이며, 연필 긁기 정도 시험의 결과는 3H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 60cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, R25mm 구부림 시험의 결과는 균열 및 박리가 생겨 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0150] 비교예 7
- [0151] 실시예 1에서 사용한 바이닐 공중합 수지(A1) 대신에 합성예 4에서 얻은 바이닐 공중합 수지(A4)를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A4)층과 폴리카보네이트 수지(B)층의 적층체(D7)를 수득했다. 수득된 적층체의 두께는 1.2mm, 바이닐 공중합 수지(A4)층의 두께는 중앙 부근에서 60 μ m였다.
- [0152] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 연필 긁기 정도 시험의 결과는 2H로 합격이며, 내충격성

시험의 결과는 90cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 2.0mm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.

- [0153] 비교예 8
- [0154] 실시예 2에서 사용한 바이닐 공중합 수지(A1) 대신에 합성예 4에서 얻은 바이닐 공중합 수지(A4)를 사용한 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A4)층과 폴리카보네이트 수지(B)층의 적층체(D8)를 수득했다. 수득된 적층체의 두께는 0.5mm, 바이닐 공중합 수지(A4)층의 두께는 중앙 부근에서 60 μ m였다.
- [0155] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 연필 긁기 정도 시험의 결과는 2H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 30cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 6.0mm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0156] 비교예 9
- [0157] 실시예 4에서 사용한 적층체(D1) 대신에 비교예 7에서 얻은 적층체(D7)를 사용한 것 이외는, 실시예 4와 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A4)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E9)를 수득했다.
- [0158] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 연필 긁기 정도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 80cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 3.4mm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0159] 비교예 10
- [0160] 실시예 5에서 사용한 적층체(D1) 대신에 비교예 7에서 얻은 적층체(D7)를 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A4)층 상 및 폴리카보네이트 수지(B)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E10)를 수득했다.
- [0161] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 연필 긁기 정도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 60cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 3.0mm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0162] 비교예 11
- [0163] 실시예 4에서 사용한 적층체(D1) 대신에 비교예 8에서 얻은 적층체(D8)를 사용한 것 이외는, 실시예 4와 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A4)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E11)를 수득했다.
- [0164] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 연필 긁기 정도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 30cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 7.8mm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0165] 비교예 12
- [0166] 실시예 5에서 사용한 적층체(D1) 대신에 비교예 8에서 얻은 적층체(D8)를 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여, 바이닐 공중합 수지(A4)층 상 및 폴리카보네이트 수지(B)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E12)를 수득했다.
- [0167] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 연필 긁기 정도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 30cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 7.5mm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0168] 비교예 13
- [0169] 실시예 1에서 사용한 바이닐 공중합 수지(A1) 대신에 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)(ARKEMA사제, 상품명: ALTUGLAS V020)를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층과 폴리카보네이트 수지(B)층의 적층체(D9)를 수득했다. 수득된 적층체의 두께는 1.2mm, 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층의 두께는 중앙 부근에서 60 μ m였다.
- [0170] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 연필 긁기 정도 시험의 결과는 3H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 120cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 3.9mm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.

- [0171] 비교예 14
- [0172] 실시예 2에서 사용한 바이닐 공중합 수지(A1) 대신에 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)(ARKEMA사제, 상품명: ALTUGLAS V020)를 사용한 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층과 폴리카보네이트 수지(B)층의 적층체(D10)를 수득했다. 수득된 적층체의 두께는 0.5mm, 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층의 두께는 중앙 부근에서 60 μ m였다.
- [0173] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 3H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 30cm로 합격이며, 전광선 투과율은 92%로 합격이었지만, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 12.3mm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0174] 비교예 15
- [0175] 실시예 4에서 사용한 적층체(D1) 대신에 비교예 13에서 얻은 적층체(D9)를 사용한 것 이외는, 실시예 4와 마찬가지로 하여, 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E13)를 수득했다.
- [0176] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 100cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 6.0mm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0177] 비교예 16
- [0178] 실시예 5에서 사용한 적층체(D1) 대신에 비교예 13에서 얻은 적층체(D9)를 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여, 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층 상 및 폴리카보네이트 수지(B)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E14)를 수득했다.
- [0179] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 60cm로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 5.3mm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0180] 비교예 17
- [0181] 실시예 4에서 사용한 적층체(D1) 대신에 비교예 14에서 얻은 적층체(D10)를 사용한 것 이외는, 실시예 4와 마찬가지로 하여, 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E15)를 수득했다.
- [0182] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 30cm로 합격이며, 전광선 투과율은 92%로 합격이었지만, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 19.2mm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0183] 비교예 18
- [0184] 실시예 5에서 사용한 적층체(D1) 대신에 비교예 14에서 얻은 적층체(D10)를 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여, 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층 및 폴리카보네이트 수지(B)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E16)를 수득했다.
- [0185] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 내충격성 시험의 결과는 30cm로 합격이며, 전광선 투과율은 92%로 합격이었지만, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 18.1mm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0186] 비교예 19
- [0187] 실시예 1에서 사용한 바이닐 공중합 수지(A1) 대신에 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)(ARKEMA사제, 상품명: ALTUGLAS V020)를 사용하고, 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)의 토출 속도를 5.2kg/h로 하고, 폴리카보네이트 수지(B)의 토출 속도를 46.8kg/h로 하고, 피드 블록의 분배 핀을 2중 3층으로 한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 폴리카보네이트 수지(B)층의 양면에 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층이 적층된 적층체(D11)를 수득했다. 수득된 적층체의 두께는 1.2mm, 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층의 두께는 중앙 부근에서 각각 60 μ m였다.
- [0188] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없음으로 합격이며, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 0.5mm로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 3H로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, 내충격성 시험의 결과는 40cm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.

- [0189] 비교예 20
- [0190] 실시예 1에서 사용한 바이닐 공중합 수지(A1) 대신에 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)(ARKEMA사제, 상품명: ALTUGLAS V020)를 사용하고, 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)의 토출 속도를 9.6kg/h로 하고, 폴리카보네이트 수지(B)의 토출 속도를 30.4kg/h로 하고, 피드 블록의 분배 핀을 2중 3층으로 한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 폴리카보네이트 수지(B)층의 양면에 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층이 적층된 적층체(D12)를 수득했다. 수득된 적층체의 두께는 0.5mm, 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층의 두께는 중앙 부근에서 각각 60 μ m였다.
- [0191] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없으므로 합격이며, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 1.1mm로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 3H로 합격이며, 전광선 투과율은 92%로 합격이었지만, 내충격성 시험의 결과는 10cm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0192] 비교예 21
- [0193] 비교예 19에서 얻은 적층체(D11)의 한 쪽의 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층 상에, 합성예 6에서 얻은 하드 코팅용 광 경화성 수지 조성물(b)을 경화 후의 도막 두께가 3 내지 8 μ m가 되도록 바 코터를 이용하여 도포했다. PET 필름으로 덮어 압착하고, 광원 거리 12cm, 출력 80W/cm의 고압 수은등을 구비한 컨베이어에서 라인 속도 1.5m/분의 조건으로 자외선을 조사하여, 하드 코팅용 광 경화성 수지 조성물(b)을 경화시켰다. PET 필름을 박리하여, 한 쪽의 폴리메타크릴산 메틸 수지(A5)층 상에 하드 코팅을 구비한 적층체(E17)를 수득했다.
- [0194] R25mm 구부림 시험의 결과는 변화 없으므로 합격이며, 고온 고습 폭로 시험의 결과는 0.7mm로 합격이며, 연필 긁기 경도 시험의 결과는 4H로 합격이며, 전광선 투과율은 91%로 합격이었지만, 내충격성 시험의 결과는 10cm로 불합격이며, 종합 판정은 불합격이었다.
- [0195] 표 1로부터, 본 발명의 합성 수지 적층체는, 층간 밀착성, 고온 고습 환경에서의 형상 안정성, 표면 경도 및 내충격성이 우수하다.

표 1

| | 층 구성 | 두께 (μm) | 하드 코팅 | | 평가 | | | | | | |
|-------|--------------|------------|-------|------|--------|------------|-------------|------|----------|---------|-------|
| | | | (A)층 | (B)층 | 층간 밀착성 | 고온 고습 폭로 | 연필 경도 | 내충격성 | | 투명성 | 총합 편정 |
| | | | | | R25구부럼 | 형상 안정성 | (A)층의 표면 경도 | 추 중량 | 최대 높이 | 전광선 투과율 | |
| 실시예1 | 수지A1/PC | 60/1140 | 없음 | 없음 | 합격 | 0.9mm 합격 | 2H | 80g | 70cm 합격 | 91% | 합격 |
| 실시예2 | 수지A1/PC | 60/440 | 없음 | 없음 | 합격 | 0.5mm 합격 | 2H | 40g | 30cm 합격 | 91% | 합격 |
| 실시예3 | 수지A1/PC | 60/1140 | (a) | 없음 | 합격 | 1.2mm 합격 | 3H | 80g | 60cm 합격 | 91% | 합격 |
| 실시예4 | 수지A1/PC | 60/1140 | (b) | 없음 | 합격 | 1.3mm 합격 | 4H | 80g | 60cm 합격 | 91% | 합격 |
| 실시예5 | 수지A1/PC | 60/1140 | (b) | (c) | 합격 | 1.0mm 합격 | 4H | 40g | 60cm 합격 | 91% | 합격 |
| 실시예6 | 수지A1/PC | 60/440 | (a) | 없음 | 합격 | 2.2mm 합격 | 3H | 40g | 30cm 합격 | 91% | 합격 |
| 실시예7 | 수지A1/PC | 60/440 | (b) | 없음 | 합격 | 2.2mm 합격 | 4H | 40g | 30cm 합격 | 91% | 합격 |
| 실시예8 | 수지A1/PC | 60/440 | (b) | (c) | 합격 | 2.1mm 합격 | 4H | 40g | 30cm 합격 | 91% | 합격 |
| 비교예1 | 수지A2/PC | 60/1140 | 없음 | 없음 | 불합격 | 0.5mm 합격 | H | 80g | 60cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예2 | 수지A2/PC | 60/440 | 없음 | 없음 | 불합격 | 1.2mm 합격 | H | 40g | 30cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예3 | 수지A2/PC | 60/1140 | (b) | (c) | 불합격 | 0.5mm 합격 | 3H | 40g | 60cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예4 | 수지A3/PC | 60/1140 | 없음 | 없음 | 불합격 | 0.4mm 합격 | H | 80g | 60cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예5 | 수지A3/PC | 60/440 | 없음 | 없음 | 불합격 | 1.4mm 합격 | H | 40g | 30cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예6 | 수지A3/PC | 60/1140 | (b) | (c) | 불합격 | 0.6mm 합격 | 3H | 40g | 60cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예7 | 수지A4/PC | 60/1140 | 없음 | 없음 | 합격 | 2.0mm 불합격 | 2H | 80g | 90cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예8 | 수지A4/PC | 60/440 | 없음 | 없음 | 합격 | 6.0mm 불합격 | 2H | 40g | 30cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예9 | 수지A4/PC | 60/1140 | (b) | 없음 | 합격 | 3.4mm 불합격 | 4H | 80g | 80cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예10 | 수지A4/PC | 60/1140 | (b) | (c) | 합격 | 3.0mm 불합격 | 4H | 40g | 60cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예11 | 수지A4/PC | 60/440 | (b) | 없음 | 합격 | 7.8mm 불합격 | 4H | 40g | 30cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예12 | 수지A4/PC | 60/440 | (b) | (c) | 합격 | 7.5mm 불합격 | 4H | 40g | 30cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예13 | PMMA/PC | 60/1140 | 없음 | 없음 | 합격 | 3.9mm 불합격 | 3H | 80g | 120cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예14 | PMMA/PC | 60/440 | 없음 | 없음 | 합격 | 12.3mm 불합격 | 3H | 40g | 30cm 합격 | 92% | 불합격 |
| 비교예15 | PMMA/PC | 60/1140 | (b) | 없음 | 합격 | 6.0mm 불합격 | 4H | 80g | 100cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예16 | PMMA/PC | 60/1140 | (b) | (c) | 합격 | 5.3mm 불합격 | 4H | 40g | 60cm 합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예17 | PMMA/PC | 60/440 | (b) | 없음 | 합격 | 19.2mm 불합격 | 4H | 40g | 30cm 합격 | 92% | 불합격 |
| 비교예18 | PMMA/PC | 60/440 | (b) | (c) | 합격 | 18.1mm 불합격 | 4H | 40g | 30cm 합격 | 92% | 불합격 |
| 비교예19 | PMMA/PC/PMMA | 60/1080/60 | 없음 | 없음 | 합격 | 0.5mm 합격 | 3H | 80g | 40cm 불합격 | 91% | 불합격 |
| 비교예20 | PMMA/PC/PMMA | 60/380/60 | 없음 | 없음 | 합격 | 1.1mm 합격 | 3H | 40g | 10cm 불합격 | 92% | 불합격 |
| 비교예21 | PMMA/PC/PMMA | 60/1080/60 | (b)편쪽 | 없음 | 합격 | 0.7mm 합격 | 4H | 40g | 10cm 불합격 | 91% | 불합격 |

PMMA: 폴리메타크릴산 메틸 수지, PC: 폴리카보네이트 수지

[0196]

산업상 이용가능성

[0197]

본 발명의 열가소성 수지 적층체는, 층간 밀착성, 고온 고습 환경에서의 형상 안정성, 표면 경도 및 내충격성이 우수하다고 하는 특징을 가져, 투명성 기관 재료, 투명성 보호 재료 등으로서 적합하게 사용되고, 특히 OA 기기·휴대 전자 기기의 표시부 전면판으로서 적합하게 사용된다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제8항

【변경전】

편면 또는 양면에

【변경후】

합성 수지 적층체의 편면 또는 양면에