



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. B32B 27/28 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년01월03일 10-0664436 2006년12월27일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0104406	(65) 공개번호	10-2005-0058979
(22) 출원일자	2004년12월10일	(43) 공개일자	2005년06월17일
심사청구일자	2004년12월10일		

(30) 우선권주장 03.14588 2003년12월12일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 아르끄마 프랑스
프랑스 92800 푸또 꾸르 미술레 4-8

(72) 발명자 마로기이
프랑스 27300 베르네이 뒤 드 멘느발 1 아빠뜨망 24 레 소바니오

실라쥐다비
프랑스 27000 이브뤼 뒤 다브랑슈 6

뮤니에기이
프랑스 64230 마제롤 뒤 드 라 까레르 21

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 김성식

전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 광학 특성 및 기계적 특성이 개선된 다중층 아크릴 필름

(57) 요약

본 발명은

- 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25%의 충격 개질제를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물로부터 제조된 A층,
- 메타크릴산 (공)중합체 및 충격 개질제 화합물을 포함하는 조성물, 아크릴레이트계 단량체로부터 시스템의 수성 에멀전으로의 순차적 중합 반응에 의하여 생성된 조성물 또는, 블록 공중합체를 포함하는 조성물로부터 생성된 B층 및
- 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25%의 충격 개질제를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물로부터 생성된 C층을 포함하는 다중층 아크릴 필름에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 기재 (열가소성 수지, 열경화성 수지 등...)를 코팅하기 위한 필름의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

- 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95중량%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25중량%의 충격 개질제를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물(A)로부터 생성된 A층,

- 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 10~50중량%의 메타크릴 (공)중합체 및 50~90중량%의 충격 개질제를 포함하는 조성물 (B1)로부터 생성된 B1층,

- 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95중량%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25중량%의 충격 개질제를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물 (C)로부터 생성된 C층의 순서로 포함하며,

이들 A층, B1층 및 C층은 서로 각각의 접촉 구역내에서 연결되어 있는 것인, 두께가 40~300 μm 인 다중층 아크릴 필름.

청구항 2.

제1항에 있어서, 다중층 필름의 전체 두께에 대한 B1층의 두께의 비율은 85~99%인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 조성물 (B1)은 30~50중량%의 메타크릴 (공)중합체 및 50~70중량%의 충격 개질제를 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 충격 개질제는 다수의 층 구조를 갖는 중합체 물질의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 5.

제4항에 있어서, "연질-경질" 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 6.

제4항에 있어서, 충격 개질제는 DURASTRENGTH 320, IRH 70 또는 KM355인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 7.

- 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95중량%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25중량%의 충격 개질제를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물(A)로부터 생성된 A층,

1) a) - 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 라디칼 알킬 아크릴레이트 75~99.8중량%,

- 폴리올의 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트 에스테르, 디비닐 벤젠, 트리비닐 벤젠 또는 비닐 에스테르로부터 선택된 망상화제 0.1~5중량% 및

- α,β -불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산의 알릴 에스테르, 메탈릴 에스테르 또는 크로톤 에스테르로부터 선택된 1 이상의 그래프팅제 0.1~20중량%

를 포함하는 단량체 시스템의 반응에 의한 제1의 공중합체,

b) - 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 제1의 라디칼 알킬 아크릴레이트 10~90중량% 및

- 제1의 알킬 아크릴레이트와는 상이한, 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 제2의 라디칼 알킬 아크릴레이트 9~89.9중량%

- α,β -불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산의 알릴 에스테르, 메탈릴 에스테르 또는 크로톤 에스테르로부터 선택된 1 이상의 그래프팅제 0.1~1중량%

를 포함하는 단량체계의 반응에 의한, 상기 단계 a)로부터 생성된 수성계의 존재하에서의 제2의 공중합체,

c) - 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 라디칼 알킬 아크릴레이트 5~40중량% 및

- 제1의 라디칼 알킬 아크릴레이트와는 상이한, 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 제2의 라디칼 알킬 아크릴레이트 60~95중량%를 포함하는 단량체계의 반응에 의한, 상기 단계 b)로부터의 수성계의 존재하에서의 제3의 공중합체,

d) - 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 라디칼 알킬 아크릴레이트 80~100중량% 및

- 상기 제1의 라디칼 알킬 아크릴레이트와는 상이한, 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 제2의 라디칼 알킬 아크릴레이트 0~20중량%

을 포함하는 단량체계의 반응에 의한, 단계 c)로부터의 수성 시스템의 존재하에서의 제4의 중합체로서,

단계 d) 이후에 얻은 4 개의 공중합체를 포함하는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여

·단계 a)로부터 얻은 공중합체의 중량은 10~75중량%이고,

·단계 b), c), d)에 도입된 공중합체의 총 중량은 25~90중량%인, 수성 에멀전으로의 상기 공중합체 a)~d)의 순차 중합 반응에 의한 제조 단계,

2) 얻은 수성 에멀전의 건조 단계,

3) 임의로, 상기에서 건조시킨 생성물의 과립 형태로의 성형 단계를 포함하는 방법에 의하여 얻을 수 있는 조성물 (B2)로부터 생성한 **B2층**;

- 임의로, 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95중량%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25중량%의 충격 개질제를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물 (C)로부터 생성된 **C층**

의 순서로 포함하며,

A층, B2층 및 임의로 C층은 각각의 접촉 구역내에서 서로 연결되어 있는 것인, 두께가 40~300 μm 인 다중층 아크릴 필름.

청구항 8.

제7항에 있어서, 다중층 필름의 총 두께에 대한 B2층의 두께의 비율은 88~95%인 것을 특징으로 하는 것인 필름.

청구항 9.

- 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95중량%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25중량%의 충격 개질제를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물 (A)로부터 생성된 **A층**,
- 화학식 $I(-T)_n$ (여기서, I는 유기기를 나타내며, T는 니트록시드를 나타내고, n은 2 이상의 정수임)의 알콕시아민에 의하여 조절되는 라디칼 중합 반응에 의하여 얻은 블록 A 및 블록 B로 이루어진 화학식 $B(-A)_n$ 의 블록의 1 이상의 공중합체 95~100 중량% 및 1 이상의 중합체 (A) 0~5 중량%를 포함하는 조성물 (B3)로부터 생성된 **B3층**,
- 임의로, 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 메타크릴 (공)중합체 75~95중량% 및, 충격 개질제 5~25중량%를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물 (C)로부터 생성된 **C층**의 순서로 포함하며,

여기서 A층, B3층 및 임의로 C층은 각각의 접착 구역내에서 서로 연결되어 있는, 두께가 40~300 μm 인 다중층 아크릴 필름.

청구항 10.

제9항에 있어서, 다중층 필름의 총 두께에 대한 B3층의 두께의 비는 88~95%인 것을 특징으로 하는 것인 필름.

청구항 11.

제9항 또는 제10항에 있어서,

- 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ 또는 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ [여기서 R_1 은 에폭시, 아미노, 시아노, 알콕시, 히드록시기, 할로젠 원자로 임의로 치환된, 직쇄형, 고리형 또는 분지쇄형 C_1-C_{40} 알킬기 또는 수소 원자를 나타냄]의 1 이상의 (메트)아크릴 단량체 (b_1) 60~100 중량%,
- 라디칼에 의하여 중합 가능한 단량체, 예컨대 에틸렌형 단량체, 비닐방향족 단량체 및 유사물로부터 선택된 1 이상의 기타의 단량체 (b_2) 0~40 중량%

를 포함하는 단량체 혼합물 B_0 의 중합 반응에 의하여 블록 B를 얻는 것을 특징으로 하는 것인 필름.

청구항 12.

제9항 또는 제10항에 있어서, 블록 B는 유리 전이 온도가 0 $^{\circ}\text{C}$ 미만이며, 중량 평균 분자량이 40,000~200,000 g/몰이며, 다분산도 지수가 1.1~2.5인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 13.

제9항 또는 제10항에 있어서,

- 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ 또는 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ [여기서 R_1 은 에폭시, 아미노, 시아노, 알콕시, 히드록시기, 할로젠 원자로 임의로 치환된, 직쇄형, 고리형 또는 분지쇄형 C_1-C_{40} 알킬기 또는 수소 원자를 나타냄]의 1 이상의 (메트)아크릴 단량체 (a_1) 60~100 중량%;

- 무수물, 예컨대 말레산 무수물 또는 비닐방향족 단량체, 예컨대 스티렌 또는 이의 유도체, 특히 α -메틸 스티렌으로부터 선택된 1 이상의 단량체 (a_2) 0~40 중량%

를 포함하는 단량체 혼합물 A_0 의 중합 반응에 의하여 블록 A를 얻는 것을 특징으로 하는 것인 필름.

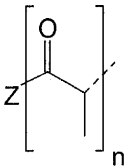
청구항 14.

제9항 또는 제10항에 있어서, 블록 A는 유리 전이 온도가 50°C 보다 높은 것을 특징으로 하는 것인 필름.

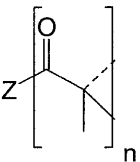
청구항 15.

제9항 또는 제10항에 있어서, I는 하기 화학식 1a, 화학식 1b 및 화학식 1c 중 하나에 해당하는 유기기인 것인 필름:

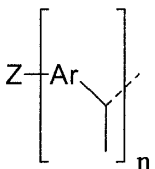
[화학식 1a]



[화학식 1b]



[화학식 1c]



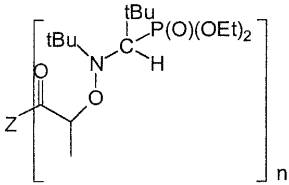
[상기 화학식에서,

- Ar은 치환된 방향족 기를 나타내며,
- Z는 분자량이 14 이상인 다작용성 유기 라디칼이고,
- n은 2 이상의 정수임].

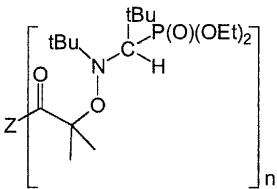
청구항 16.

제9항 또는 제10항에 있어서, 알콕시아민은 하기 화학식 2a, 화학식 2b 및 화학식 2c 중 하나에 해당하는 화합물인 것인 필름:

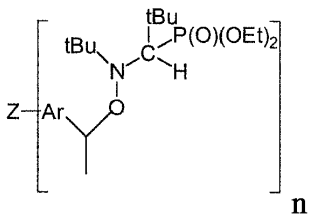
[화학식 2a]



[화학식 2b]



[화학식 2c]

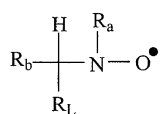


[상기 화학식에서,

- Ar은 치환된 방향족 기를 나타내며,
- Z는 분자량이 14 이상인 다작용성 유기 라디칼이고,
- n은 2 이상의 정수임].

청구항 17.

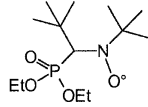
제9항 또는 제10항에 있어서, T는 하기 화학식의 니트록시드를 나타내는 것인 필름:



[상기 화학식에서, R_a 및 R_b는 임의로 고리를 형성하기 위하여 서로 결합되며 그리고, 히드록시, 알콕시 또는 아미노로 임의로 치환된 C₁-C₄₀의 동일하거나 또는 상이한 알킬기를 나타내며,

R_L 은 분자량이 30 g/몰 이상인 1가 기를 나타냄].

청구항 18.



제17항에 있어서, 니트록시드 T는 화학식 에 해당하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 19.

제1항, 제2항 및 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, A층 및 임의로 C층의 제조 및, B층의 조성물 B₁의 제조에 사용되는 메타크릴산 (공)중합체는 메틸 메타크릴레이트 단위 51~100중량% 및, 메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 에틸렌형 불포화를 갖는 공단량체 단위 0~49중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 20.

제1항, 제2항 및 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, A층 및 C층에 동일한 메타크릴산 (공)중합체를 사용하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 21.

제1항, 제2항 및 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 아크릴 공중합체는 메틸 메타크릴레이트 단위 80~99 중량% 및, 알킬 라디칼과의 (메트)아크릴산 또는 C₁-C₄ 알킬 라디칼과의 해당 에스테르 1~20 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 22.

제1항, 제2항 및 제7항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에서 정의된 필름을 열가소성 수지로의 물품의 성형 중 변색 기법에 사용하는 방법.

청구항 23.

제22항에 있어서, 필름의 동시 필름 삽입 성형 기법을 위해 사용하는 방법.

청구항 24.

제1항, 제2항 및 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 의한 필름을 기재를 코팅시키기 위해 사용하는 방법.

청구항 25.

제24항에 있어서, 기재는 열가소성 수지로 이루어진 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26.

제24항에 있어서, 기재는 열경화성 수지로 이루어진 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27.

제24항에 있어서, 기재는 멜라민-페놀, 멜라민-포르몰, 멜라민 수지의 층으로 코팅한 목재, 알루미늄, 강철, 셀룰로식 소재, 응집된 목재 또는 목재로 이루어진 것을 특징으로 하는 것인 방법.

청구항 28.

제22항에 있어서, 기재와 아크릴 필름의 사이에 접착제가 배치되는 것을 특징으로 하는 것인 방법.

청구항 29.

제1항에 있어서, 상기 두께가 70~100 μm 인 필름.

청구항 30.

제2항에 있어서, 다중층 필름의 전체 두께에 대한 B1층의 두께의 비율이 88~95%인 필름.

청구항 31.

제2항에 있어서, 다중층 필름의 전체 두께에 대한 B1층의 두께의 비율이 88~92%인 필름.

청구항 32.

제24항에 있어서, 기재와 아크릴 필름의 사이에 접착제가 배치되는 것을 특징으로 하는 것인 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 아크릴 필름에 의한 열가소성 또는 열경화성 수지로 이루어진 물품의 코팅 분야에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이를 위하여 사용할 수 있는 다중층 아크릴 필름, 성형중의 장식 기법에서의 용도 및 이와 같이 코팅된 성형 물품을 목적으로 한다.

대다수의 열가소성 또는 열경화성 수지 (또는 재료)로 이루어진 물품은 소비자에 의하여 매일 사용되고 있다. 이러한 ABS (아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌), PVC (폴리염화비닐), PC (폴리카보네이트), PP (폴리프로필렌) 및 이의 혼합물과 같

은 수지는 예를 들면 자동차 외장뿐 아니라 내장에 존재하는 성형 부품 및 성형 물품의 제조에, 주거용 트레일러 또는 이동식 주택에 사용하고자 하며 가정에 보급된 경우 가정용 장치에 통합된 소재의 제조에 대개 사용되어 왔다. 이들은 대량 제조의 용이성으로 인하여 소비자에게 저렴한 비용으로 제공할 수 있는 등의 우수한 기계적 성질을 갖기 때문이다.

그러나, 이는 유쾌함을 유용성에 접목하기 위하여 이의 심미적 성질을 개선시킴으로써 이들 소재의 기술적 기능을 완성시키고자 하는 요구를 갖는다. 그래서, 전술한 바와 같은 열가소성 수지 물품(일반적으로 그다지 심미적인 것으로 간주되지는 않음)의 외관은 채색된 아크릴 수지 코팅에 의하여 차단시키고자 할 수 있으며, 이는 육안으로 보았을 때 더욱 만족스럽게 된다. 또한, 인조 펠트와 같은 열가소성 물질로 이루어진 물품에 목재 또는 피혁과 같은 천연의 보다 전통적인 소재의 외관을 부여하고자 하는 시도도 있다.

아크릴 수지는 이의 예상밖의 광학적 성질로 인하여 점점더 사용되고 있는 열가소성 중합체이다. 특히, 이의 광택 외관, 90% 이상의 투광도를 갖는 더욱 높은 투명도, 경도, 열성형시의 성질, 노화에 대한 저항, 특히 대기 성분(특히 UV)에 대한 차단성 및 이의 성형 용이성을 들 수 있다.

심미적인 외관과 기술상의 이유로, 열가소성 또는 열경화성 수지로 이루어진 물품을 아크릴 수지 필름으로 코팅하고자 하는 시도가 있었었다. 이는 대기 성분으로부터 기재를 보호하는데 기여하게 되며, 그리하여 해당 물품 또는 부품의 노화에 대한 양상(내구성)을 개선시키게 된다.

이러한 목적에 적절한 형태를 이루는 기법 중에서, "인-몰드 장식"으로 지칭되는 성형중 장식 기법이 있다.

이러한 기법에 의하면, 롤러 형태로 저장되는 것이 바람직한 아크릴 필름은 제1의 단계에서 [콜라미니취 (colamination)로 지칭되는 단계에서 기타의 열가소성 필름 또는 기재와 연속적으로 저온에서의 접착이 임의로 선행됨], 소정의 물품을 형성하도록 하기 위하여 몰드의 내면에 부합되도록 하는데 필요한 기하에 따라서 예비성형된다. 제2의 단계에서, 용융 상태의 열가소성 수지를 몰드에 사출시키고, 필름과 접촉하게 되며, 이는 형성된 물품의 표면에 접착시키는 효과를 갖는다.

이러한 기법의 특히 바람직한 형태의 구체예는 적절한 장치에 의하여 전술한 2 단계를 동시에 수행하는 것을 포함한다. 이러한 구체예의 형태는 동시 필름 삽입 성형 (Film Insert Molding, FIM)을 나타낸다.

이러한 기법에 사용되는 아크릴 필름은 이의 투명도를 유지하면서 사용될 수 있다. 또한, 필름의 광택 특성을 보존하면서 착색될 수도 있다. 마지막으로, 이는 인쇄 (impression) 기법에 의하여 특정의 정보를 소비자에게 전달하기에 적절한 그림, 도면, 모티브 또는 문자, 텍스트 또는 로고를 수용할 수 있다. 인쇄 기법의 예로는 목재 또는 피혁의 특징을 모방한 그림을 들 수 있다.

그리하여, 투명 아크릴 필름상에 인쇄된 그림 또는 모티브는 특히 FIM에 의하여 열가소성 수지로 이루어진 물품의 표면에 적용될 수 있다. 그리하여 인쇄된 필름은 코팅된 물품의 노화를 개선시킨다. 또한, 기재와 접촉되는 2 개의 면에 인쇄된 모티브 또는 그림을 포함하며, 필름은 대기 성분과의 접촉으로부터 모티브를 보호하며, 육안으로 보아 특히 만족스러운 릴리프 효과를 그림에 부가하게 된다.

종래 기술

미국 특허 제6,147,162호에는 엘라스토머층을 포함하는 다수의 층의 5~50%의 아크릴 중합체 및 50~95%의 특수 아크릴 수지를 포함하는 조성물로부터 생성된 단층 아크릴 필름이 개시되어 있다. 이러한 중합체 (또는 당업자에게는 충격 개질제라는 용어로 알려짐)는 아크릴 수지에 분산되어 있다. 이러한 필름은 FIM 기법에 적합하며, 그리하여 코팅된 물품의 표면에 우수한 경도를 부여하게 된다.

유럽 특허 제1000978 A1호에는 50~95%의 특수 아크릴 수지 및, 5~50%의 충격 개질제를 포함하는 조성물로부터 생성된 아크릴 필름이 개시되어 있으며, 이는 FIM 기법의 수행에 의한 코팅을 포함하며 개선된 표면 경도를 갖는다. 이러한 문헌에는 적층 필름 (즉, 다중층 필름), 특히 이중층 필름이 언급되어 있는데, 여기서 내부층이 전술한 바와 같은 조성물로 이루어지며, 외부층은 충격 개질제를 포함하지 않는 아크릴 수지로 이루어졌다. 이러한 이중층 필름은 표면의 경도가 우수하며, 이는 롤러의 형태로 권취될 수 있다.

미국 특허 제6,444,298 B1호에는 가요성 층으로 지칭되는 아크릴 수지 및 아크릴 엘라스토머 입자 (충격 개질제에 해당)를 함유하는 층 그리고, 표면층으로 지칭되는 충격 개질제를 포함하지 않는 아크릴 수지를 포함하는 층을 포함하는 적층 아크릴 필름 (또는 다중층)이 개시되어 있다. 3층의 시스템도 개시되어 있는데, 표면의 2 개의 층은 가요성층의 2 개의 표

면상에 별도로 접착되어 있다. 이러한 다중층 필름은 충격 개질제의 존재와 관련된 수지의 변색의 약화 및 표백을 방지함으로써 채색 처리 (특히 침지조에 의한)를 개선시킬 수 있다. 이러한 문헌에서는 필름의 총 두께에 대한 가요성층의 두께의 비율이 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상인 것이 바람직한 것으로 기재되어 있다.

미국 특허 출원 제2002/0136853 A1호에는 다중층 (이중층 또는 삼중층) 아크릴 필름이 개시되어 있다. 이러한 삼중층은 아크릴 엘라스토머의 입자 아크릴 수지로 이루어진 가요성 층 그리고, 임의로 아크릴 엘라스토머의 입자의 아크릴 수지로 이루어진 2 개의 표면층을 포함한다. 이는 필름의 총 두께에 대한 가요성층의 두께의 비가 50% 이상, 바람직하게는 80% 이상인 것을 권장하고 있다.

또한, 전술한 아크릴 필름상에서의 인쇄 방법은 고도로 자동화된 산업상 공정의 범위내에서 매우 강한 인장 응력으로 처리하게 되는 회전 인쇄-프레스에 필름을 통과시키는 것을 필요로 한다. 이러한 매우 강한 인장 응력에 저항하도록 하기 위해서는 예를 들면 50% 이상, 바람직하게는 55% 이상의 파단 신장율 (상온에서 측정함)을 나타내어야만 한다.

인쇄 장치내에 존재하는 실린더 사이로의 필름의 통과 및 이러한 장치로부터 연속적으로 공급하기 위하여 롤러 형태로 권취시킬 수 있는 용량은 또한, 인장 탄성율 (또는 영(Young)의 탄성율)이 500~1,800 MPa, 바람직하게는 700~1,200 MPa에 해당하는 매우 높은 가요성을 필요로 하게 된다.

그러나, 이와 같이 높은 영(Young)의 탄성율은 종종 필름의 과도한 유연성을 수반하게 되며, 이의 낮은 정도로 인하여 필름의 내스트라이프성 또는 내긋힘성의 용량을 희생하게 된다. 그러나, 스트라이프 외관은 미적인 이유로 인하여 회피되고 있는데, 이는 기계가 대기 성분, 특히 UV에 노출되어 내구성이 불량하게 될 우려가 있기 때문이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러므로, 본 발명은 필름의 투명도 성질을 유지하면서도, 롤러에 필름을 저장하는데 필요한 매우 우수한 가요성을 제공하는 탄성율과 함께 매우 높은 파단 신장율 (특히 인쇄 장치에서의 통과를 견디도록 하는)과, 스트라이프 내성이 개선된 표면의 우수한 경도를 갖는 아크릴 필름을 제공하고자 하는 것이다.

그래서, 이러한 목적은 후술하는 다중층 아크릴 필름에 의하여 전적으로 또는 부분적으로 달성될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이하의 명세서에서는 %로 표시한 것은 특별한 언급이 없는 한 중량을 기준으로 한 것이다.

발명의 구성

본 발명은

- 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25%의 충격 개질제를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물(A)로부터 생성된 A층,
- 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 10~50%의 메타크릴 (공)중합체 및 50~90%의 충격 개질제를 포함하는 조성물 (B1)로부터 생성된 B1층,
- 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25%의 충격 개질제를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물 (C)로부터 생성된 C층의 순서로 포함하며,

이들 A층, B1층 및 C층은 서로 각각의 접촉 구역내에서 연결되어 있는 것인, 두께가 40~300 μm , 바람직하게는 70~100 μm 인 다중층 아크릴 필름에 관한 것이다.

바람직하게는 다중층 필름의 전체 두께에 대한 B1층의 두께의 비율은 85~99%, 바람직하게는 88~95%, 더욱 바람직하게는 88~92%인 것을 특징으로 한다.

한 변형예에 의하면, 본 발명은

- 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25%의 충격 개질제를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물(A)로부터 생성된 **A층**,

1) a) - 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 라디칼 알킬 아크릴레이트 75~99.8%,

- 폴리올의 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트 에스테르, 디비닐 벤젠, 트리비닐 벤젠 또는 비닐 에스테르로부터 선택된 망상화제 0.1~5% 및

- α, β -불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산의 알릴 에스테르, 메탈릴 에스테르 또는 크로톤 에스테르로부터 선택된 1 이상의 그래프팅제 0.1~20%를 포함하는 단량체 시스템의 반응에 의한 제1의 공중합체,

b) - 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 제1의 라디칼 알킬 아크릴레이트 10~90% 및

- 제1의 알킬 아크릴레이트와는 상이한, 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 제2의 라디칼 알킬 아크릴레이트 9~89.9%

- α, β -불포화 모노카르복실산 또는 디카르복실산의 알릴 에스테르, 메탈릴 에스테르 또는 크로톤 에스테르로부터 선택된 1 이상의 그래프팅제 0.1~1%

를 포함하는 단량체계의 반응에 의한, 상기 단계 a)로부터 생성된 수성계의 존재하에서의 제2의 공중합체,

c) - 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 라디칼 알킬 아크릴레이트 5~40% 및

- 제1의 라디칼 알킬 아크릴레이트와는 상이한, 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 제2의 라디칼 알킬 아크릴레이트 60~95%

를 포함하는 단량체계의 반응에 의한, 상기 단계 b)로부터의 수성계의 존재하에서의 제3의 공중합체,

d) - 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 라디칼 알킬 아크릴레이트 80~100% 및

- 상기 제1의 라디칼 알킬 아크릴레이트와는 상이한, 1~8 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 제2의 라디칼 알킬 아크릴레이트 0~20%

을 포함하는 단량체계의 반응에 의한, 단계 c)로부터의 수성 시스템의 존재하에서의 제4의 중합체로서, 단계 d) 이후에 얻은 4 개의 공중합체를 포함하는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여

·단계 a)로부터 얻은 공중합체의 중량은 10~75%이고,

·단계 b), c), d)에 도입된 공중합체의 총 중량은 25~90%인, 수성 에멀전으로의 상기 공중합체 a)~d)의 순차 중합 반응에 의한 제조 단계,

2) 얻은 수성 에멀전의 건조 단계,

3) 임의로, 상기에서 건조시킨 생성물의 과립 형태로의 성형 단계를 포함하는 방법에 의하여 얻을 수 있는 조성물 (B2)로부터 생성한 **B2층**;

- 임의로, 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25%의 충격 개질제를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물 (C)로부터 생성된 **C층**

의 순서로 포함하며,

A층, B2층 및 임의로 C층은 각각의 접촉 구역내에서 서로 연결되어 있는 것인, 두께가 40~300 μm , 바람직하게는 70~100 μm 인 다중층 아크릴 필름을 목적으로 한다.

바람직하게는 다중층 필름의 총 두께에 대한 B2층의 두께의 비율은 85~99%, 바람직하게는 88~95%, 더욱 바람직하게는 88~92%이다.

또다른 구체예에 의하면, 본 발명은

- 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25%의 충격 개질제를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물 (A)로부터 생성된 **A층**,
- 화학식 $I(-T)_n$ (여기서, I는 다가 작용기를 나타내며, T는 니트록시드를 나타내고, n은 2 이상의 정수임)의 알콕시아민에 의하여 조절되는 라디칼 중합 반응에 의하여 얻은 블록 A 및 블록 B로 이루어진 화학식 $B(-A)_n$ 의 블록의 1 이상의 공중합체 95~100 중량% 및 1 이상의 중합체 (A) 0~5 중량%를 포함하는 조성물 (B3)로부터 생성된 **B3층**,
- 임의로, 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 메타크릴 (공)중합체 75~95% 및, 충격 개질제 5~25%를 포함하는 열가소성 아크릴 조성물 (C)로부터 생성된 **C층**의 순서로 포함하며,

여기서 A층, B3층 및 임의로 C층은 각각의 접착 구역내에서 서로 연결되어 있는, 두께가 40~300 μm , 바람직하게는 70~100 μm 인 다중층 아크릴 필름을 목적으로 한다.

다중층 필름의 총 두께에 대한 B3층의 두께의 비는 85~99%, 바람직하게는 88~95%, 더욱 바람직하게는 88~92%인 것이 더욱 바람직하다.

B층이 조성물 (B1)로부터 제조되는 경우 그리고, B층이 조성물 (B2) 또는 조성물 (B3)로부터 제조되는 경우, C층은 필수적이다.

상기의 다중층 아크릴 필름은 특히 성형중의 변색의 공업적 기법에 의하여 각종 수지로 이루어진 물품의 코팅으로의 적용에 대하여 특징적인 성질인, 표면의 경도, 파단 신장율 및 탄성율의 조합으로 인한 3 가지의 또다른 원리에 대하여 하기에 설명한다. 파단 신장율 이로운 성질과 조합된 높은 투명도로 인하여, 필름은 빠른 속도로 공업적 인쇄 방법에 의한 그림 또는 모티브의 인쇄에 적절하며, 이러한 그림은 소비자에게 인지 가능한 심미적 효과, 즉 한번 보았을 때 만족스러운 릴리프의 효과를 갖게 된다. 본 발명에 의한 필름은 보빈 형태에 권취되어 회전 인쇄-프레스에 사용될 수 있다. 또한, 우수한 내스트라이프성 및 우수한 투명도를 갖는다.

총 두께에 대한 B1층 (또는 B2층 또는 B3층)의 두께의 비는 85~99%, 바람직하게는 88~95%, 더욱 바람직하게는 88~92%가 되어 파단 신장율을 증가시키면서 다중층 아크릴 필름에 충분한 가요성을 부여하는 것이 바람직하다.

상세한 설명

B층의 조성물 (B1)과 마찬가지로, A층 및 임의로 C층의 **메타크릴 (공)중합체와 관련하여**, 이는 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함한다. 또한, 진술한 바와 같은 메타크릴산 (공)중합체는 용어 "아크릴 매트릭스"로서 지칭한다. 이는 51~100%의 메틸 메타크릴레이트 단위 및, 상기 메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 에틸렌형 불포화를 갖는 0~49%의 단위 공단량체를 포함한다.

메틸 메타크릴레이트와 공중합 가능한 에틸렌형 불포화를 갖는 단량체는 특히 하기로부터 선택된다:

- 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ 의 아크릴 단량체 [여기서 R_1 은 에폭시, 아미노, 시아노, 알콕시, 히드록시, 할로젠 원자로 임의로 치환된 직쇄형, 고리형 또는 분지쇄형 C_1-C_{40} 알킬기 또는 수소 원자를 나타냄]. 이의 예로는 아크릴로니트릴, 히드록시알킬 아크릴레이트, 글리시딜, 2-에틸헥실, t-부틸, 이소부틸, n-부틸, 프로필, 에틸, 메틸의 아크릴레이트 또는 아크릴산이 될 수 있다.
- 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_2$ 의 메타크릴 단량체 [여기서 R_2 는 에폭시, 아미노, 시아노, 알콕시, 히드록시, 할로젠 원자로 임의로 치환된 직쇄형, 고리형 또는 분지쇄형 C_1-C_{40} 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다. 이의 예로는 메타크릴로니트릴, 히드록시알킬 메타크릴레이트, 글리시딜, 2-에틸헥실, t-부틸, 이소부틸, n-부틸, 프로필, 에틸, 메틸의 메타크릴레이트 또는 메타크릴산이 될 수 있다.

- 비닐방향족 단량체. 이의 예로는 스티렌, 치환된 스티렌, 예컨대 α -메틸스티렌, 모노클로로스티렌, t-부틸 스티렌이 될 수 있다.

본 발명에 의한 필름의 층을 제조하는데 사용 가능한 아크릴 매트릭스는 일반적으로 비이드 또는 과립 형상으로 얻는다. 비이드는 단량체에 가용성인 개시제 및 현탁제의 존재하에 단량체의 수성 현탁액중에서 공지의 중합 방법에 의하여 얻는다. 과립은 고리를 형성하기 위하여 압출기에서 용융되는 비이드로부터 얻을 수 있으며, 이를 절단하게 된다. 또한, 과립은 중합체의 분자량을 조절하기 위한 연쇄이동제 및 개시제의 존재하에 단량체에 용해된 예비중합체의 시럽 또는 단량체를 중합시키는 것으로 이루어지는, 공지의 방법인 괴상 중합 반응에 의하여 생성될 수 있다. 그리하여 얻은 중합체는 고리를 얻기 위하여 다이에서 라인의 단부에 가하며, 이를 과립으로 절단한다.

본 발명에 의한 다중층 필름의 조성물 (B1)로부터 생성된 A층, B1층 그리고, 임의로 C층을 전술한 바와 같은 아크릴 매트릭스로부터 생성하며, 이때 매트릭스의 성질은 본 발명에 의한 동일한 다중층 필름과 관련된 층에 대하여 동일하거나 상이할 수 있다. 그래서, 공업적 이유로 인하여 A층 및 C층에 대한 동일한 아크릴 매트릭스를 사용하는 것이 바람직하다. C층은 B2층 또는 B3층을 사용하는 경우에 임의적으로 사용한다.

B1층의 조성물 (B1)의 제조 및/또는 A층 및/또는 C층의 제조를 위하여 아크릴 매트릭스로서 80~99 중량%의 메틸 메타크릴레이트 단위, 및 1~20%의 (메트)아크릴산 또는 C_1 - C_4 알킬 라디칼과의 해당 에스테르를 포함하는 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 변형예에 의하면, 메틸 메타크릴레이트 단위에 결합된 공단량체는 아크릴산, 메틸 아크릴레이트 또는 에틸 아크릴레이트 등이다. 에틸 아크릴레이트가 이롭다.

A층 및 임의로 C층에서, 메타크릴산 (공)중합체 이외에, 충격 개질제 5~25%에 대하여 메타크릴산 (공)중합체 75~95%의 비율로 충격 개질제를 포함한다.

조성물 (A), 조성물 (B1) 및 임의로 조성물 (C)에 사용 가능한 **충격 개질제와 관련하여**, 이는 다수의 층을 갖는 구조체를 나타내며, 그중 하나는 엘라스토머상으로 이루어진다. 엘라스토머상이 내충격성을 부여하는 개질제를 포함하는 경우, 이러한 첨가제는 적절한 엘라스토머의 비율을 갖도록 아크릴 매트릭스에 첨가된다.

본 발명에 사용되는 충격 개질제는 치환되거나 또는 치환되지 않은 부타디엔, 알킬 또는 아랄킬 아크릴레이트와 같은 단량체의 중합 반응으로부터 생성된 1 이상의 엘라스토머 시퀀스를 포함하는 공중합체 시퀀스로 이루어질 수 있다. 이는 폴리부타디엔 엘라스토머 상이 공중합체 시퀀스 중량의 50 중량%가 될 때까지, 폴리(부타디엔-블록-메틸 메타크릴레이트)와 같은 비시퀀스 공중합체 또는, 폴리(스티렌-블록-부타디엔-블록-메틸 메타크릴레이트)와 같은 트리시퀀스가 될 수 있다. 부타디엔 시퀀스는 수소화되지 않거나, 부분적으로 수소화되거나 또는 완전 수소화될 수 있다. 이는 폴리(메틸 메타크릴레이트-블록-부틸 아크릴레이트-블록-메틸 메타크릴레이트), 폴리아미드와 폴리에테르 시퀀스를 갖는 코폴리에테르 에스테르아미드, 폴리에스테르와 폴리에테르 시퀀스를 갖는 공중합체가 될 수 있다.

충격 개질제는 다수의 층을 갖는 중합체 물질이 될 수 있으며, 이들중 하나는 엘라스토머상으로 이루어진다. 또한, 이러한 중합체 물질은 엘라스토머 라텍스의 건조에 의하여 (특히 분쇄 또는 분무화에 의하여) 또는 응집에 의하여 얻은 입자가 될 수 있다. 이러한 열가소성 매트릭스의 충격을 강화하기 위하여 사용되는 라텍스의 제조는 당업자에게 공지되어 있다. 특히 이러한 라텍스의 제조 조건을 변경시킴으로써 이의 형태에 영향을 미치며, 그리하여 내충격성을 개선하며 강화시키고자 하는 아크릴 매트릭스의 광학 성질을 유지하게 된다. 이러한 복수의 층을 갖는 구조체의 크기는 일반적으로 60~5,000 nm, 바람직하게는 80~300 nm이다.

현재까지 알려진 엘라스토머 라텍스의 여러 가지 형태는 본 발명의 범위내에서 별 지장 없이 사용할 수 있다. 특히, 제1상 (또는 코어)가 엘라스토머이고, 최종 "경질"상 (또는 외부층)이 경질 열가소성인 "연질-경질"의 형태를 갖는 라텍스를 사용할 수 있다. 경질 열가소성이라는 것은 유리 전이 온도 또는 Tg가 25°C 이상인 (공)중합체를 의미한다.

예를 들면 하기와 같은 2 가지의 단계로 라텍스를 얻을 수 있다:

- 예를 들면 치환되거나 또는 치환되지 않은 부타디엔, 및 C_4 - C_{15} 알킬기를 갖는 알킬 또는 아랄킬 아크릴레이트와 같은 단량체로부터 선택된 엘라스토머 상을 형성하기 이전에, 수성 매체중에서 자유 라디칼을 생성하는 개시제 및 유화제의 존재하에서 1 이상의 단량체 ("연질", 즉 유리 전이 온도가 25°C 이하인 중합체를 산출하는 단량체)의 유화 중합을 수행하는 제1의 단계,

- 내충격성을 개선시키고자 하는 아크릴 매트릭스와 혼화성을 갖는 "경질"상을 형성하기 이전에 수성 매체중에서 제1의 단계의 중합체의 존재하에서 1 이상의 단량체의 유화 중합을 수행하는 제2의 단계. 이러한 단량체 ("경질"로 지칭함, 즉 유리 전이 온도가 25°C 이상인 중합체의 중합 반응후 생성되는 것)는 예를 들면 C₁-C₄ 알킬기를 갖는 알킬 메타크릴레이트, 스티렌 및 치환된 스티렌과 같은 비닐방향족 단량체, 아크릴로니트릴 단량체 및 메타크릴로니트릴 단량체로부터 선택될 수 있다.

또한, "경질" 상은 저급 알킬 아크릴레이트 또는 (메트)아크릴산과 같은 에틸렌형 불포화를 갖는 공단량체 및 전술한 경질 단량체 (대부분임)의 혼합물로부터 얻을 수 있다.

단량체의 중합 반응은 망상화 단량체 및, 임의로 그래프팅 단량체의 존재하에서 수행하여야 하는 최종 "경질"상을 형성하지 않는다. 이러한 망상화 단량체 및 그래프팅 단량체는 최종 "경질"상을 형성하지 않는 단량체와 중합 가능한 에틸렌형 불포화를 갖는 다중작용성 단량체이다.

공중합체는 망상화 단량체의 존재하에 형성되는 최종 "경질"상을 이룬다. 당업자에게 공지되어 있는 망상화 단량체로서는 폴리올의 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트, 예컨대 알킬렌 글리콜의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트를 들 수 있다.

임의로 사용 가능한 그래프팅 단량체로서는 알릴 에스테르, 예컨대 알릴 아크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트를 들 수 있다.

충격 개질제의 형성 유형으로서는 하기와 같이 제조된 "연질-경질" 형태를 갖는 화합물을 들 수 있다. 엘라스토머상은 50% 이상의 C₄-C₁₅ 알킬기를 갖는 알킬 또는 아랄킬 아크릴레이트, 0.05~5.0%의 망상화 단량체, 0.05~5%의 그래프팅 단량체, 0~10%의 친수성 단량체 [예컨대 메타크릴산의 히드록실 알킬 아마이드 및 에스테르, (메트)아크릴산]을 포함하며, 나머지는 임의로 에틸렌형 불포화를 갖는 기타의 공중합성 단량체 (예컨대 스티렌)로 이루어진다. 엘라스토머상의 존재하에서 중합되는 최종 경질 열가소성 상은 50 중량% 이상의 알킬 메타크릴레이트를 포함하는 단량체의 혼합물로부터 얻을 수 있으며, 엘라스토머상과 열가소성상은 약 20%의 최소 화학적 결합도를 갖는다.

또한, "경질-연질-경질"의 형태를 갖는 라텍스를 조성물 (A), 조성물 (B1) 및 임의로 조성물 (C)에 혼입한 충격 개질제로서 사용할 수 있다. 이러한 구조에서, 비-엘라스토머 제1의 상 (코어)은 상기에서 정의한 바와 같은 최종 "경질"상 또는 보강하고자 하는 아크릴 매트릭스로 이루어질 수 있는 단량체로부터 중합된다. 중간상은 엘라스토머이며, 이는 예를 들면 전술한 바와 같은 "연질"로 지칭되는 단량체로부터 얻는다. 마지막으로, 최종상은 제1의 상에 사용 가능한 단량체로부터 형성될 수 있다.

특히, 하기 (1)~(3)으로 이루어진 미국 특허 제3,793,402호에 기재된 바와 같은 라텍스를 포함한다:

(1) - 저급 알킬 (C₁-C₄ 알킬) (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산과 같은 에틸렌형 불포화를 갖는 1 이상의 공단량체에 임의로 결합된 (0~30%의 비율로) (메트)아크릴로니트릴, 스티렌, 알킬 (C₁-C₄ 알킬) 메타크릴레이트로서 "경질"로 지칭되는 1 이상의 단량체 80~100%;

- 다작용성 망상화 단량체 0~10 중량% 및

- 전술한 바와 같은 그래프팅 단량체 0~10 중량%

로부터 얻은 공중합체로 이루어진 비-엘라스토머 코어,

(2) - C₁-C₈ 알킬 아크릴레이트로 치환되거나 및/또는 치환되지 않은 부타디엔 단량체 50~99.9%,

- 저급 알킬 (C₁-C₄ 알킬) (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌과 같은 에틸렌형 불포화를 갖는 공단량체 0~49.9%,

- 다작용성 망상화 단량체 0~5 중량% 및

- 전술한 바와 같은 그래프팅 단량체 0.05~5 중량%

로부터 중합체 (1)의 존재하에 형성된 엘라스토머의 중간층

(3) 저급 알킬 (C₁-C₄ 알킬) (메트)아크릴레이트로서 에틸렌형 불포화를 갖는 공단량체에 임의로 결합된 (0~30%의 비율로) "경질" 단량체 [C₁-C₄ 알킬 메타크릴레이트, 스티렌, (메트)아크릴로니트릴]로부터 중합체 (1) 및 중합체 (2)의 존재하에 형성된 혼화성 또는 "경질"로 지칭되는 외부층. 특히, 코어 (1), 중간층 (2) 및 외부층 (3)의 상은 각각 3중층 또는 3상 복합 공중합체의 총 중량의 10~40 중량%, 20~60 중량% 및 10~70 중량%이다.

조성물 (A), 조성물 (B1) 및 임의로 조성물 (C)에 유럽 특허 제270,865B호에 기재되어 있는 바와 같이 연질/경질/연질 형태를 갖는 생성물을 혼입시킬 수 있으며, 이는 (1) 메타크릴산 (공)중합체 열가소성 수지에 완전 혼합된 망상 엘라스토머계 중앙 코어, (2) 중앙 코어 상에서 그래프팅된 수지의 임의의 제1의 층, (3) 제1층상에 또는 코어상에 그래프팅된 망상 엘라스토머의 제2의 층 및 (4) 망상 엘라스토머의 제2의 층상에 그래프팅된 수지의 제3의 층을 포함한다.

조성물 (A), (B1) 및 임의로 (C)에 사용할 수 있는 기타의 형태는 미국 특허 제4,052,525A호 및 프랑스 특허 제 2,446,296A호에 기재된 바와 같은 더 복잡한 것일 수도 있다.

조성물 (A), 조성물 (B1) 및 임의로 조성물 (C)에 혼입된 충격 개질제는 다수의 층 구조를 갖는 중합체 물질의 형태로 존재하는 것이 이롭다. "연질-경질" 형태를 갖는 충격 개질제 화합물이 특히 바람직하다. 본 발명에 관한 충격 개질제는

- 쏘시에떼 아토피나에서 시판하는 DURASTRENGTH D320;

- 쏘시에떼 미즈비시에서 시판하는 IRH70 (부타디엔-부틸 아크릴레이트 공중합체로 이루어진 연질 코어 및 메틸 호모메타크릴레이트로 이루어진 경질 표면을 갖는 경질/연질 이중층);

- 쏘시에떼 롬 앤 하스에서 시판하는 KM355 (부타디엔-부틸 아크릴레이트 공중합체로 이루어진 연질 코어 및 메틸 호모메타크릴레이트로 이루어진 경질 표면을 갖는 경질/연질 이중층)이다.

조성물 (A), 조성물 (B1) 및 임의로 조성물 (C) 각각은 동일한 유형의 충격 개질제를 포함할 필요는 없다. 그러나, 논리적인 이유로 인하여서 동일한 충격 개질제를 사용하는 것이 바람직하다.

임의로 A층의 조성물 (A) 및 C층의 조성물 (C)에 관하여, 이는 대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 75~95%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~25%의 충격 개질제를 포함한다.

대부분이 메틸 메타크릴레이트 단위를 포함하는 80~95%의 메타크릴 (공)중합체 및 5~20%의 충격 개질제를 포함하는 것이 바람직하다.

바람직한 변형예에 의하면, 아크릴 매트릭스 이외에 1 이상의 충격 개질제를 포함하는 전술한 바와 같은 **B1층을 사용한다**. 30~50%의 아크릴 매트릭스 및 50~70%의 충격 개질제를 포함하는 조성물 (B1)이 바람직하다.

또다른 변형예에 의하면, 전술한 바와 같은 **B2층을 사용한다**. 이는 미국 특허 제4,141,935호를 참조하며, 이 문헌은 조성물 (B2)을 얻는 방법에 관한 것이다.

미국 특허 제4,141,935호에 기재된 방법의 단계 (1)에서, 단계 (a)의 단량체로서 4~8 개의 탄소 원자를 포함하는 라디칼 알킬 아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 망상화제와 관련하여, 폴리올의 폴리아크릴 및 폴리메타크릴 에스테르로서 부탄디올의 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판의 트리(메트)아크릴레이트를 들 수 있으며, 비닐 에스테르로서 비닐 아크릴레이트를 들 수 있다.

단계 (b)와 관련하여, 바람직한 변형예에 의하면 하기와 같은 것을 사용한다:

- 1~4 개의 탄소 원자를 포함하는 10~90%의 제1의 라디칼 알킬 아크릴레이트,

- 제1의 라디칼 알킬 아크릴레이트와는 상이한, 4~8 개의 탄소 원자를 포함하는 9~89.9%의 1 이상의 제2의 라디칼 알킬 아크릴레이트.

상기와 조합하거나 또는 조합하지 않은 단계 (b)의 바람직한 기타의 변형예에 의하면, 단계 (a)에서 전술한 바와 같은 0~5%의 망상화제를 단량체 시스템에 첨가한다.

단계 (c)와 관련하여, 단량체 시스템으로서,

- 4~8 개의 탄소 원자를 포함하는 5~40%의 1 이상의 라디칼 알킬 아크릴레이트 및,

- 제1의 라디칼 알킬 아크릴레이트와는 상이한, 1~4 개의 탄소 원자를 포함하는 60~95%의 1 이상의 제2의 라디칼 알킬 아크릴레이트.

상기와 조합하거나 또는 조합하지 않은 바람직한 기타의 변형예에 의하면, 단계 (a)에서 전술한 바와 같은 0~5%의 망상화제 및 0~1%의 1 이상의 그래프팅제 및, 1~20 개의 탄소 원자를 포함하는 알킬머캡탄으로부터 선택된 0~5%의 쇠 제한제를 단량체 시스템에 첨가하였다.

단계 (d)에 관하여, 단량체 시스템으로서 하기와 같은 것을 사용하는 것이 바람직하다:

- 4~8 개의 탄소 원자를 포함하는 80~100%의 1 이상의 라디칼 알킬 아크릴레이트,

- 제1의 라디칼 알킬 아크릴레이트와는 상이한, 1~4 개의 탄소 원자를 포함하는 0~20%의 1 이상의 제2의 라디칼 알킬 아크릴레이트.

상기와 조합하거나 또는 조합하지 않은 동일한 단계 (d)의 바람직한 기타의 변형예에 의하면, 0~5%의 망상화제, 0~1%의 1 이상의 그래프팅제 및, 상기 단계 (c)에서 전술한 바와 같은 0~5%의 쇠 제한제 및 0~5%의 (메트)아크릴산을 단량체 시스템에 첨가한다.

조성물 (B2)을 얻는 방법의 단계 (1)의 바람직한 기타의 변형예에 의하면, 망상화제로서 알킬렌 디아크릴레이트를, 그래프팅제로서 알릴 (메트)아크릴레이트를 사용한다.

조성물 (B2)의 제조 단계 (2)는 특히 응고 또는 분무화에 의하여 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의하여 단계 (1)로부터 얻은 수성 에멀전을 건조시키는 것으로 이루어진다.

또다른 변형예에 의하면, B3층은 1 이상의 중합체 (A) 0~5 중량% 및, 제어된 라디칼 중합 반응에 의하여 생성된 블록 B (-A)_n의 1 이상의 공중합체 95~100 중량%를 포함하는 조성물 (B3)로부터 생성된다. 이러한 블록 공중합체의 제조는 하기의 단계로 구성된다:

- 90%의 전환율까지의 화학식 I(-T)_n의 알록시아민의 존재하에서 단량체 (B₀)의 혼합물을 60°C ~ 150°C의 온도에서 중합화시키는 단계,

- 반응하지 않은 단량체 (B₀)의 일부 또는 전부를 제거하는 단계,

- 단량체 (A₀)의 혼합물을 첨가 및 중합하는 단계,

- 미반응 단량체 전부를 제거하고 공중합체 B(-A)_n를 회수하는 단계.

블록 공중합체에 존재하는 블록 B는 유리 전이 온도 (T_g)가 0°C 미만이고, 중량 평균 분자량 (M_w)은 40,000~200,000 g/몰이고, 다분산도 지수 (I_p)는 1.1~2.5, 바람직하게는 1.1~2.0이다. 이러한 블록 B는 하기를 포함하는 단량체 (B₀)의 혼합물의 중합 반응에 의하여 얻는다:

- 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ 또는 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ {여기서, R_1 은 에폭시, 아미노, 시아노, 알콕시, 히드록시기, 할로젠 원자로 임의로 치환된, 직쇄형, 고리형 또는 분지쇄형 C_1-C_{40} 알킬기 또는 수소 원자를 나타냄}의 1 이상의 (메트)아크릴 단량체 (b_1) 60~100 중량%. 이의 예로는 아크릴로니트릴, 히드록시알킬 아크릴레이트, 글리시딜, 2-에틸헥실, t-부틸, 이소부틸, n-부틸, 프로필, 에틸, 메틸의 아크릴레이트, 아크릴산 등이 있다. 특히 아크릴로니트릴 또는 폴리에틸렌 글리콜의 아크릴레이트, 부틸, 옥틸, 노닐, 2-에틸 헥실의 아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- 에틸렌형 단량체, 비닐 방향족 단량체 및 이의 유사체와 같은 라디칼에 의하여 중합 가능한 단량체로부터 선택된 1 이상의 기타의 단량체 (b_2) 0~40 중량%. 이의 예로는 스티렌, 치환된 스티렌, 예컨대 α -메틸스티렌, 모노클로로스티렌, t-부틸 스티렌 등이 있다.

블록 B의 구성에 포함된 단량체(들)로서 부틸 아크릴레이트 및 스티렌을 사용하는 것이 바람직하다.

조성물 (B3)에 포함된 블록 공중합체에 존재하는 블록 A는 유리 전이 온도 (T_g)가 50°C 초과이다. 블록 A는 하기를 포함하는 단량체 (A_0)의 혼합물의 중합 반응에 의하여 얻는다:

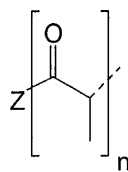
- 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ 또는 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}_1$ {여기서, R_1 은 에폭시, 아미노, 시아노, 알콕시, 히드록시기, 할로젠 원자로 임의로 치환된, 직쇄형, 고리형 또는 분지쇄형 C_1-C_{40} 알킬기 또는 수소 원자를 나타냄}의 1 이상의 (메트)아크릴 단량체 (a_1) 60~100 중량%. 이의 예로는 아크릴로니트릴, 히드록시알킬 아크릴레이트, 글리시딜, 2-에틸헥실, t-부틸, 이소부틸, n-부틸, 프로필, 에틸, 메틸의 아크릴레이트, 아크릴산 등이 있다. 특히 아크릴로니트릴, 폴리에틸렌 글리콜의 아크릴레이트, 부틸, 옥틸, 노닐, 2-에틸 헥실의 아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- 무수물, 예컨대 말레산 무수물 또는 비닐방향족 단량체, 예컨대 스티렌 또는 이의 유도체, 특히 α -메틸 스티렌로부터 선택된 1 이상의 단량체 (a_2) 0~40 중량%.

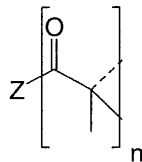
블록 A의 구성에 포함된 단량체로서 메틸 메타크릴레이트와 부틸 아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

사용한 알콕시아민은 화학식 $\text{I}(-\text{T})_n$ 를 가지며, 여기서 I는 하기의 화학식 1a, 화학식 1b 및 화학식 1c 중 하나에 해당하는 유기기이다:

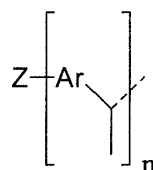
화학식 1a



화학식 1b



화학식 1c



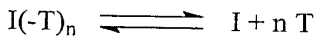
상기 화학식에서,

- Ar은 치환된 방향족 기를 나타내며,
- Z은 몰 질량이 14 이상인 다작용성 유기 라디칼이고,
- n은 2 이상의 정수이다.

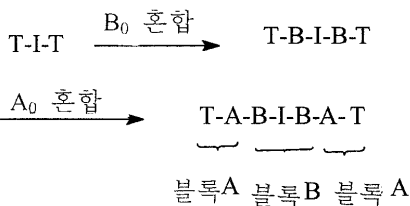
가능한 Z기로서 하기의 기 또는 라디칼을 들 수 있다:

- 폴리알콕시기, 특히 디알콕시, 예컨대 라디칼 $-OCH_2CH_2O-$, $-OCH_2CH_2CH_2O-$, $-O(CH_2)_4O-$, $-O(CH_2)_5O-$, $-O(CH_2)_6O-$, 1,3,5-트리스(2-에톡시) 시아누르산,
- 폴리아미노아민, 예컨대 폴리에틸렌 아민, 1,3,5-트리스(2-에틸아미노) 시아누르산,
- 폴리티옥시, 포스포네이트 또는 폴리포스포네이트.

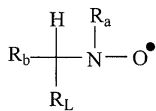
화학식 $I(-T)_n$ 에서 n은 알콕시아민의 작용기, 즉 하기와 같은 메카니즘에 따라 알콕시 아민에 의하여 방출될 수 있는 니트록시 라디칼 T의 갯수를 나타낸다:



이러한 반응은 온도에 의하여 활성화된다. 단량체의 존재하에서, 활성 알콕시아민은 중합 반응을 개시한다. 하기의 반응식은 $n=2$ 인 알콕시아민으로부터 공중합체 $A-B-A$ (또는 $B(-A)_2$)의 제조를 예시하는 것이다. 우선, 단량체 혼합물 B_0 은 블록 B를 산출하기 위하여 알콕시아민의 활성화후 중합시키고, 그후 일단 블록 B가 종결되면, A_0 단량체의 혼합물을 중합 처리하여 2 개의 블록 A를 산출한다. B는 공유 결합에 의한 I에 직접 결합되며 단량체 (B_0)의 혼합물의 중합 반응에 의하여 얻은 중합체 블록이며, A는 공유 결합에 의하여 블록 B에 직접 결합되며 단량체 (A_0)의 혼합물의 중합에 의하여 얻는 중합체 블록이다:

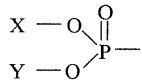


블록 공중합체의 제조 원리는 $n>2$ 의 경우 유효하다는 점이다.

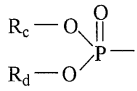


T는 화학식 $\begin{array}{c} H \quad R_a \\ | \quad | \\ R_b - C - N - O^\bullet \\ | \\ R_L \end{array}$ 의 니트록시드를 나타내며, 여기서 R_a 및 R_b 는 고리를 형성하도록 이들 사이에서 임의로 결합되어 있고 히드록시, 알콕시 또는 아미노에 의하여 임의로 치환되는 1~40 개의 탄소 원자를 갖는 동일하거나 또는 상이한 알킬기를 나타내며,

R_L은 몰 중량이 16 g/몰 초과, 바람직하게는 30 g/몰 초과인 1가 기를 나타낸다. R_L기는 예를 들면 몰 중량이 40~450 g/

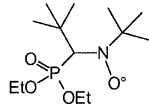


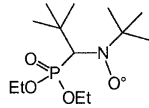
몰일 수 있다. 이는 화학식 $\begin{array}{c} \text{X}-\text{O}-\text{P}(=\text{O}) \\ | \\ \text{Y}-\text{O}-\text{P}- \end{array}$ 의 인 함유 기인 것이 바람직하며, 여기서 X 및 Y는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 이는 1~20 개의 탄소 원자를 포함할 수 있는, 라디칼 알킬, 시클로알킬, 알콕실, 아릴옥실, 아릴, 아랄킬옥실, 퍼플루오로알킬, 아랄킬로부터 선택될 수 있고; 또한 X 및/또는 Y는 할로겐 원자로서 염소, 브롬 또는 불소 원자가 될 수 있다.

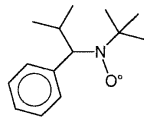


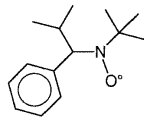
R_L은 화학식 $\begin{array}{c} \text{R}_c-\text{O}-\text{P}(=\text{O}) \\ | \\ \text{R}_d-\text{O}-\text{P}- \end{array}$ 의 포스포네이트기이며, 여기서 R_c 및 R_d는 임의로 치환되거나 또는 치환되지 않은 1~40 개의 탄소 원자를 포함하는, 고리를 형성하도록 임의로 결합된, 동일하거나 또는 상이한 2 개의 알킬기인 것이 이롭다.

또한, R_L기의 예로는, 예를 들면 1~10 개의 탄소 원자를 포함하는 1 이상의 알킬 라디칼로 치환된, 1 이상의 방향족 고리, 예컨대 페닐 라디칼 또는 나프틸 라디칼 등을 포함할 수 있다.



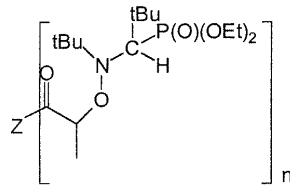
사용된 니트록시드 T는 화학식 에 해당하는 것이 바람직하다.



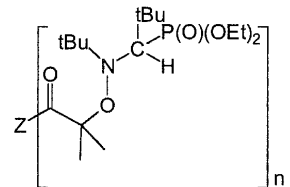
또한, 니트록시드는 화학식 를 갖는다.

알콕시아민은 하기 화학식 2a, 화학식 2b 및 화학식 2c 중 하나에 해당하는 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다:

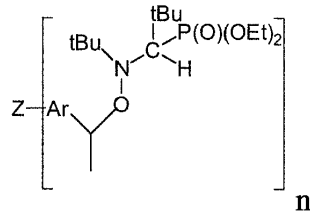
화학식 2a



화학식 2b

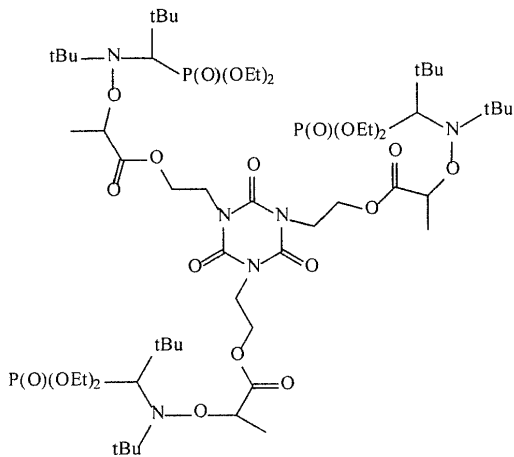
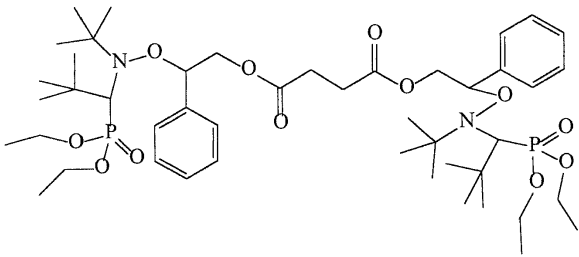
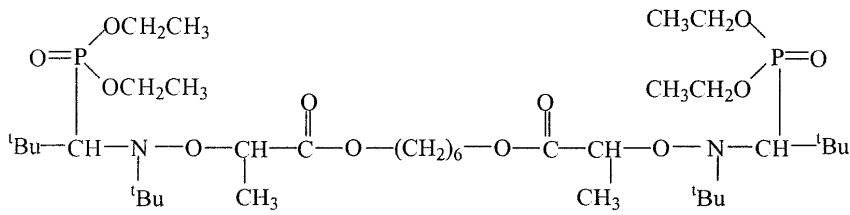


화학식 2c

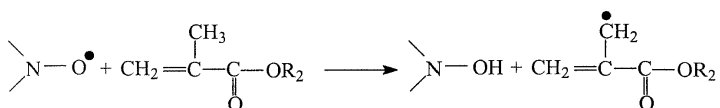


상기 화학식에서, Z 및 Ar은 전술한 바와 같다.

하기의 알콕시아민이 특히 바람직하다:



블록 A의 형성시, 특히 니트록시드의 전달 반응에 해당하는 하기에 설명한 메카니즘으로 인하여 중합 반응의 조절 손실이 존재할 수 있다:



블록 A의 형성시, 제어의 상실은 중합체 A의 형성을 수반하게 된다. 또한, 조성물 (B3)에서 블록 B(-A)_n의 공중합체 95~100%에 대하여 중합체 (A) 0~5 중량%로 존재한다.

조성물 (B3)에 포함된 블록 공중합체에 존재하는 I기는 전술한 화학식 1a, 화학식 1b 또는 화학식 1c중 하나에 해당한다. 이러한 화합물은 화학식 2a, 화학식 2b 또는 화학식 2c의 해당 알콕시아민의 열 분해로부터 생성된다. 화학식 1a, 화학식 1b 또는 화학식 1c에 포함된 라디칼 Z는 화학식 1a에서의 n개의 아크릴형 작용기에, 화학식 1b에서의 n개의 메타크릴형 작용기에 그리고 화학식 1c에서의 n개의 스티릴형 작용기에 결합된다.

블록 B(-A)_n 공중합체의 중량 평균 분자량 (Mw)은 80,000 g/몰~300,000 g/몰이며, 다분산도는 1.5~2.5이다.

공중합체를 완전히 설명하기 위하여 블록 B로부터 생성된 단량체가 블록 A의 조성물에 사용할 수 있을 경우, 블록 B에 적절한 단량체의 총 함량 및 블록 B 및 블록 A의 비율을 설명하는 것이 바람직하다. 이러한 2 가지의 비율은 반드시 동일할 필요는 없다. B(-A)_n 공중합체는 60~10 중량%의 블록 B 단량체, 바람직하게는 50~25 중량%를 포함한다. 블록 공중합체에서의 블록 B의 비율은 10~50%, 바람직하게는 20~50%이다.

블록 B(-A)_n의 공중합체의 예로는 하기와 같은 삼중블록 (이 경우 n=2)을 들 수 있다.

PMMA-b-n-부틸 폴리아크릴레이트-b-PMMA

PMMA-b-폴리(n-부틸 아크릴레이트-co-스티렌)-b-PMMA

PMMA-b-폴리(이소부틸 아크릴레이트-co-스티렌)-b-PMMA

폴리(메틸 메타크릴레이트-co-n-부틸 아크릴레이트)-b-폴리(n-부틸 아크릴레이트-co-스티렌)-b-폴리(메틸 메타크릴레이트-co-n-부틸 아크릴레이트).

다중층 아크릴 필름에 관하여, 이는 열가소제 분야에서 통상의 기법에 따라서 공압출에 의하여 제조된다. 본 발명에 의한 필름의 A층, B₁₋₃층 및 임의로 C층의 제조에 사용하고자 하는 조성물은 일반적으로 과립 형태를 갖는다. 이러한 기법에 의하면, 여러 가지 층에 해당하는 물질 (과립 형태 및 용융 형태로 도입됨)을 서로에 대하여 매우 근접하게 배치된 다이 평판에 통과시킨다. 용융된 물질의 결합은 제어된 온도에서 롤러에 통과시켜 냉각된 다중층 필름을 형성한다. 중방향 및/또는 횡방향으로 배치된 롤러의 속도를 조절함으로써 중방향 및/또는 횡방향으로의 연신을 야기할 수 있으며, 이는 다이에 사용된 기하가 각종의 층의 두께를 조절할 수 있도록 한다.

다중층 필름의 여러 가지 층 (A, B₁₋₃, C)을 제조하기 위하여 사용되는 전술한 바와 같은 열가소성 조성물은 각각 통상의 첨가제, 예컨대 윤활제, UV 안정화제, 대전방지제, 착색제, 산화방지제, 무기 충전제를, 조성물을 기준으로 하여 0~5 중량%의 함량으로 포함할 수 있다.

또한, 본 발명은 예를 들면 열가소성 수지로 이루어진 물품의 성형중의 변색 기법을 위한, 특히 동시 필름 삽입 성형 기법을 위한 전술한 다중층 아크릴 필름의 용도를 목적으로 한다.

본 발명에 의한 필름은 기재의 코팅에 사용할 수 있다. 본 발명의 다중층 아크릴 필름에 의하여 **코팅 가능한 기재의 경우**, 이는 열가소성 수지로 이루어진 기재가 될 수 있다. 열가소성 수지의 예로는 하기와 같은 것이 있다.

- 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 (예를 들면 PEHD, PE 메탈로센, PELD, PELDL), 폴리프로필렌 또는 에틸렌-프로필렌 공중합체;
- 염소화 수지, 예컨대 PVC, 가소화 PVC, 염소화 폴리에틸렌;
- 폴리카보네이트;
- 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지 (ABS);

- 스티렌, 예컨대 폴리스티렌, SAN을 포함하는 중합체 또는 공중합체;
- 포화 폴리에스테르 (PET, PBT,...);
- 임의로 예를 들면 말레산 무수물과 같은 삼단량체의 존재하에서 에틸렌과 비닐 아세테이트의 중합체 (EVA) 또는 에틸렌과 알킬 아크릴레이트의 중합체;
- 폴리아미드 또는 코폴리아미드;
- 폴리에스테르아미드;
- 에틸렌과 비닐 알콜의 공중합체 (EVOH);
- 폴리우레탄.

여러 개의 열가소성 수지를 혼합하는 것은 본 발명의 범위를 벗어나지 않을 것이다. 예를 들면, 이는 2 가지의 폴리올레핀, 폴리카보네이트 및 ABS의 혼합물에 관한 것이다.

또한, 기재는 열경화성 수지로 이루어질 수 있다. 이의 예로는 하기와 같은 것이 있다:

- 페놀 수지;
- 에폭시 수지;
- 멜라민 수지;
- 멜라민-포르몰 수지;
- 멜라민-페놀 수지;
- 우레아-포르몰 수지.

가능한 수지의 예는 문헌 [*Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., Vol.A20, "Plastics, general survey", pp. 549-552]에 제시되어 있다.

또한, 기재는 멜라민 수지, 멜라민-포르몰, 멜라민-페놀의 층으로 코팅된 목재, 알루미늄, 강철, 셀룰로스 소재, 응결 목재, 목재 등이 될 수 있다. 아크릴 필름은 예를 들면 FIM 기법에 의하여 열가소성 수지를 코팅하기 위하여 사용되는 것이 바람직하다.

본 발명에 의한 아크릴 필름으로 기재를 코팅하여 하기와 같은 다중층 구조를 얻었다:

기재 / C층 / B1층 / A층

기재 / C층 / B2층 / A층

기재 / B2층 / A층

기재 / C층 / B3층 / A층

기재 / B3층 / A층

접착제는 기재상의 필름의 접착력을 형성하기 위하여 임의로 사용될 수 있다. 그리하여, 접착제를 기재와 아크릴 필름의 사이에 배치하였다. 하기와 같은 구조체를 얻었다:

기재 / 접착제 / C층 / B1층 / A층

기재 / 접착제 / C층 / B2층 / A층

기재 / 접착제 / B2층 / A층

기재 / 접착제 / C층 / B3층 / A층

기재 / 접착제 / B3층 / A층

접착제는 기재와 접촉하는 아크릴 필름층과 기재 사이에 접착력을 형성할 수 있도록 중합체 필름 또는 접착제로 이루어질 수 있다.

실시예

본 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위하여 제시하는 것이며, 이로써 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석하여서는 아니 된다.

다중층 필름의 평가 방법은 하기와 같다:

- 투명도 (또는 흐림도): ASTM D1003
- 파단 신장율 및 탄성률 : ASTM D882
- 쏘시에테 푸조-씨프로엥에서 발간한 PSA D245359/B 방법에 의한 세정 테스트후 광택도 유지에 의하여 측정된 표면 경도
- 광택 특성 (또는 광택도): ASTM D523

A층 및 C층:

과립 [Altuglas® V825, 쏘시에테 아토글라스] 형태인 시판중인 99.4%의 메틸 메타크릴레이트 단위 및 0.6%의 에틸 아크릴레이트를 포함하는 공중합체를 사용하였다.

충격 개질제로서 이중층 시스템 연질/경질을 사용하며, 여기서 연질 코어는 부타디엔 및 부틸 아크릴레이트의 공중합체이며, 경질 표면은 쏘시에테 미즈비시에서 IRH70®로 시판중인 분말 형태의 메틸 메타크릴레이트의 단독중합체이다.

충격 개질제와 아크릴 매트릭스 과립을 혼합하여 충격 개질제의 함량이 20 중량%가 되도록 하였다. 혼합은 약 200℃에서 이중스크류 압출기내에서 수행하여 과립 형태로 절단된 다수의 고리의 압출물을 생성하였다.

B층:

아크릴 매트릭스로서 과립 형태의 75 중량%의 메틸 메타크릴레이트 단위 및 25%의 에틸 아크릴레이트를 포함하는 공중합체를 사용하였다.

충격 개질제로서 연질/경질의 이중층 시스템을 사용하며, 여기서 연질 코어는 부타디엔과 부틸 아크릴레이트의 공중합체이고, 경질 표면은 쏘시에테 롬 앤 하스에서 KM355 (등록상표)로서 시판하는 분말 형태의 메틸 메타크릴레이트 단독중합체이다.

충격 개질제와 아크릴 매트릭스 과립을 혼합하여 충격 개질제의 함량이 60 중량%가 되도록 하였다. 혼합은 약 200℃에서 이중스크류 압출기내에서 수행하여 다수의 고리의 압출물을 생성하고, 이를 과립 형태로 절단하였다.

B층을 위한 과립을 직경이 30 mm인 단일스크류 압출기에 넣고, A층 및 C층을 위한 과립을 직경이 20 mm인 2 개의 단일스크류 압출기에 넣었다. 3 개의 압출기는 240℃의 온도에서 유지되는 직경이 50 mm인 환상 형태의 공압출 다이를 제공한다. 3 개의 층 사이의 접착은 용융 상태에서 형성되었다.

원통 형태의 3 개의 층을 갖는 필름을 형성하였으며, 이를 환상 형태의 다이의 내부에 도입된 공기에 의하여 팽창되고 적응된 장치에 의하여 상부를 향하여 연신시켰다. 또한, 그리하여 형성된 필름의 외피는 환상 다이에서 동심 환상으로부터의 공기류에 의하여 외부를 냉각시켰다.

필름의 외피는 발전기에 의하여 절단하였으며, 3층 구조의 필름을 보빈에 권취시켰다.

광학 현미경을 사용하여 3 개의 층의 두께를 측정하였다.

A층의 두께: 5 μm

B층의 두께: 80 μm

C층의 두께: 5 μm

상기에서 정의한 평가 방법을 실시하여 하기와 같은 결과를 얻었다.

흐림도 = 2.5%.

과단 신장율 = 80%

탄성률 = 980 MPa

경도 = 80 %

광택도 (20°에서 측정) = 81

발명의 효과

본 발명에 의하여, 필름의 투명도 성질을 유지하면서도, 롤리에 필름을 저장하는데 필요한 매우 우수한 가요성을 제공하는 탄성율과 함께 매우 높은 과단 신장율 (특히 인쇄 장치에서의 통과를 견디도록 하는)과, 스트라이프 내성이 개선된 표면의 우수한 경도를 갖는 아크릴 필름이 제공된다.