



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월12일
(11) 등록번호 10-2685159
(24) 등록일자 2024년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 51/00 (2006.01) C08F 285/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 51/003 (2013.01)
C08F 285/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0088376
(22) 출원일자 2022년07월18일
심사청구일자 2022년07월18일
(65) 공개번호 10-2024-0010956
(43) 공개일자 2024년01월25일
(56) 선행기술조사문헌
JP2545414 B2*
KR1020200076940 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘엑스엠엠에이
전라남도 여수시 여수산단4로 58 (중흥동)
(72) 발명자
박도운
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG MMA 기
술연구소)
조춘성
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG MMA 기
술연구소)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 연신율과 충격강도가 우수한 아크릴 수지 조성물 및 이를 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름

(57) 요약

본 발명은 연신율과 충격강도가 우수한 아크릴 수지 조성물 및 이를 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름에 관한 것이고, 구체적으로 상기 아크릴 수지 조성물은 3층 구조로 이루어진 아크릴계 공중합체 및 3층 구조로 이루어진 단성 아크릴계 공중합체를 포함함으로써, 응력백화현상이 현저하게 저감됨과 동시에 연신율 및 충격강도가 매우 향상되고, 광학특성 및 가공성이 좋아 우수한 외관품질의 갖는 필름/시트를 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)
C08F 2500/21 (2013.01)
C08F 2500/24 (2013.01)
C08F 2500/26 (2013.01)
C08L 2207/53 (2013.01)

(72) 발명자

함정화

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG MMA 기
술연구소)

윤여근

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG MMA 기
술연구소)

진성훈

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG MMA 기
술연구소)

명세서

청구범위

청구항 1

ASTM D256에 의거하여 측정된 충격강도가 5 내지 14KJ/m²이고, 100 μ m 두께의 필름의 헤이즈가 1 내지 3이고, 100 μ m 두께의 필름의 파단연신율이 55 내지 120%이며,

3중층 비탄성 아크릴계 공중합체 및 3중층 탄성 아크릴계 공중합체를 포함하고,

상기 3중층 비탄성 아크릴계 공중합체 및 3중층 탄성 아크릴계 공중합체는 서로 독립적으로 코어층, 중간층 및 셀층으로 이루어진 것인 아크릴 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 아크릴 수지 조성물은 상기 3중층 탄성 아크릴계 공중합체를 10 내지 80 중량% 포함하는 아크릴 수지 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 3중층 비탄성 아크릴계 공중합체는 평균입경이 20 내지 130nm인 3중층의 코어-셀 형태의 입자이고, 3중층 탄성 아크릴계 공중합체는 평균입경이 150 내지 500nm인 3중층의 코어-셀 형태의 입자인 아크릴 수지 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 비탄성 아크릴계 공중합체는

C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체, 메틸메타크릴레이트 및 비닐기 또는 알릴기를 함유하는 그래프트제를 포함하는 코어층 조성물로부터 제조된 코어층,

C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체, 메틸메타크릴레이트 및 비닐기 또는 알릴기를 함유하는 그래프트제를 포함하는 중간층 조성물로부터 제조된 중간층 및

C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체 및 메틸메타크릴레이트를 포함하는 셀층 조성물로부터 제조된 셀층을 포함하는 3중층 구조인 아크릴 수지 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 비탄성 아크릴계 공중합체는 코어층 20 내지 60중량%, 중간층이 10 내지 40중량% 및 셀층 30 내지 60중량%를 포함하는 아크릴 수지 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 비탄성 아크릴계 공중합체는 함수율이 1% 미만인 아크릴 수지 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 탄성 아크릴계 공중합체는

C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체, 메틸메타크릴레이트 및 비닐기 또는 알릴기를 함유하는 그래프트제를 포함하는 코어층 조성물로부터 제조된 코어층,

C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체 및 가교제를 포함하는 중간층 조성물로부터 제조된 중간층 및

C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체 및 메틸메타크릴레이트를 포함하는 셀층 조성물로부터 제조된 셀층을 포함하는 3 중층 구조인 아크릴 수지 조성물.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 탄성 아크릴계 공중합체는 코어층 10 내지 30 중량%, 중간층이 30 내지 70 중량% 및 셀층 15 내지 55 중량%를 포함하는 아크릴 수지 조성물.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 코어층은 유리전이온도가 20 °C 이상이고, 상기 중간층은 유리전이온도가 0 °C 이하이고, 상기 셀층은 유리전이온도가 20 내지 110 °C 인 아크릴 수지 조성물.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 아크릴 수지 조성물은 비탄성 아크릴계 공중합체 35 내지 90 중량% 및 탄성 아크릴계 공중합체 10 내지 65 중량%를 포함하는 아크릴 수지 조성물.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 아크릴 수지 조성물은 100 μ m 두께의 필름의 헤이즈가 1.2 내지 2이고, 파단연신율이 70 내지 110%인 아크릴 수지 조성물.

청구항 13

제 1항, 제2항 및 제4항 내지 제 12항에서 선택되는 어느 한 항의 아크릴 수지 조성물로부터 제조된 아크릴계 라미네이트 필름.

청구항 14

제 13항의 아크릴계 라미네이트 필름을 이용하여 제조된 데코시트.

청구항 15

제 13항의 아크릴계 라미네이트 필름을 이용하여 제조된 양각 성형용 시트.

청구항 16

제 13항의 아크릴계 라미네이트 필름을 이용하여 제조된 연신 성형용 시트.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 연신율과 충격강도가 우수한 아크릴 수지 조성물 및 이를 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름에 관한

[0001]

것이다.

배경 기술

- [0002] 아크릴계 수지는 원료인 모노머의 종류에 따라 목적으로 하는 물성을 갖는 폴리머를 설계하거나 분자량이나 분자분포를 어느 정도 조절할 수 있으며, 용제형, 에멀전형, 액상형, 핫멜트형, 블록폴리머 등의 다양한 중합방법을 이용하여 다양한 형태의 중합체를 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0003] 아크릴계 수지 원료를 사용하여 생성된 제품의 경우 일반적으로 내후성, 내스크래치성, 고도의 투명성 및 내광성 등의 우수한 물성을 나타내어 각종 주요 부품 소재로 자동차산업, 광학 산업, 전기전자 산업 등의 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 특히 시트(sheet)나 필름(film)상으로 성형하거나 플라스틱, 목재, 금속 등에 라미네이트(laminate)되어 사용될 수 있다.
- [0004] 종래 기술에서, 2층 또는 3층 코어-셸 구조를 가지는 충격보강제를 사용한 PMMA 필름을 제조하였지만, 굴곡응력에 의한 백화현상이 쉽게 발생하는 문제가 있었고, 이러한 백화 현상을 해결하기 위하여 입경을 감소시킨 충격보강제를 사용했지만, 충격강도가 저하되는 문제점이 있다.
- [0005] 또한, 아크릴계 수지를 시트나 필름형태로 가공하여 테코시트나 양각/음각 성형이 필요한 시트, 또는 연신 성형 필름 등에 적용하기 위해서는 광학특성과 내백화성뿐만이 아니라 인장강도, 충격강도나 신율 등의 기계적 물성이 우수해야 하며, 압출 또는 사출시 가공성이 좋고 필름의 외관 등에 불량 발생하지 않아야 한다.
- [0006] 따라서 백화 현상이 없고, 충격강도 및 신율 등의 기계적 물성과 광학특성이 우수하며, 가공성이 좋아 필름의 외관 품질이 탁월하여 상기 물성들의 밸런스가 우수한 아크릴 수지 조성물에 대한 개발이 절실히 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 충격강도 및 신율 등의 기계적 물성, 광학특성 및 내백화성이 우수한 아크릴 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 가공성 및 외관품질이 우수한 아크릴 수지 조성물 및 이로부터 제조된 아크릴계 라미네이트 필름 및 이를 이용한 테코시트나 양각/연신 성형용 시트를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 달성하기 위하여 본 발명자는 충격강도 및 신율 등의 기계적 물성, 광학특성 및 내백화성의 물성 밸런스가 우수하고, 가공성 및 외관품질이 좋은 아크릴 수지 조성물의 제조를 위해 끊임없이 연구한 결과, 3중층 코어-셸 형태의 비탄성 아크릴계 공중합체 및 3중층 코어-셸 형태의 탄성 아크릴계 공중합체를 포함하는 아크릴 수지 조성물의 경우, 놀랍게도 응력백화현상이 현저하게 저감됨과 동시에 연신율 및 충격강도가 매우 향상되고, 광학특성 및 가공성이 좋아 우수한 외관품질의 갖는 필름/시트를 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0010] 일 구현예로서, 상기 아크릴 수지 조성물은 탄성 아크릴계 공중합체를 포함하는 아크릴 수지 조성물로서, 상기 아크릴 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 충격강도가 5KJ/m²이상, 7KJ/m²이상, 9KJ/m²이상, 10KJ/m² 이상, 11KJ/m² 이상 또는 이들 사이의 값을 가질 수 있고, 100 μ m 두께의 필름의 헤이즈가 3 이하, 또는 2 이하일 수 있으며, 100 μ m 두께의 필름의 파단연신율이 50 % 이상, 70 % 이상, 80 % 이상일 수 있으며, 총계는 55 내지 120%인 아크릴 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0011] 구체적인 일 구현예로, 상기 아크릴 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 충격강도가 5 내지 14KJ/m²이고, 100 μ m 두께의 필름의 헤이즈가 1 내지 3이고, 100 μ m 두께의 필름의 파단연신율이 55 내지 120%인 아크릴 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0012] 일 구현예에 따른 아크릴 수지 조성물은 상기 3중층의 아크릴계 공중합체와 탄성특성을 가지는 3중층의 탄성 아크릴계 공중합체를 포함하는 것일 수 있다. 상기 3중층의 아크릴계 공중합체는 비탄성 공중합체일 수 있고, 상기 3중층의 탄성 아크릴계 공중합체는 가교에 의한 탄성중합체일 수 있다.
- [0013] 일 양태에 따라, 상기 아크릴 수지 조성물을 구성하는 상기 3중층의 비탄성아크릴계 공중합체와 3중층의 탄성 아크릴계 공중합체는 그 입자사이즈를 특별히 한정하지 않지만, 예를 들면, 비탄성 아크릴계 공중합체의 평균입

경은 20 내지 130nm일 수 있고, 3중층의 상기 탄성 아크릴계 공중합체는 150 내지 500nm인 3중층의 탄성 중합체 일 일 수 있다. 상기 입경을 가지는 것일 경우 제조되는 필름의 내백화성이 우수하고, 신율과 충격강도가 동시에 개선되는 효과를 가질 수 있어서 좋지만 상기 효과를 달성할 수 있는 것이라면 이에 한정하지 않는다.

[0014] 일 양태에 따라, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체는 C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체, 메틸메타크릴레이트 및 비닐기 또는 알릴기를 함유하는 그라프트제를 포함하는 코어층 조성물로부터 제조된 코어층, C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체, 메틸메타크릴레이트 및 비닐기 또는 알릴기를 함유하는 그라프트제를 포함하는 중간층 조성물로부터 제조된 중간층 및 C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체 및 메틸메타크릴레이트를 포함하는 셸층 조성물로부터 제조된 셸층을 포함하는 3중층 구조일 수 있다.

[0015] 일 양태에 따라, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체는 코어층 20 내지 60중량%, 중간층이 10 내지 40중량% 및 셸층 30 내지 60중량%를 포함할 수 있다.

[0016] 일 양태에 따라, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체는 함수율이 1% 미만일 수 있다.

[0017] 일 양태에 따라, 상기 탄성 아크릴계 공중합체는 C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체, 메틸메타크릴레이트 및 비닐기 또는 알릴기를 함유하는 그라프트제를 포함하는 코어층 조성물로부터 제조된 코어층, C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체 및 가교제를 포함하는 중간층 조성물로부터 제조된 중간층 및 C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체 및 메틸메타크릴레이트를 포함하는 셸층 조성물로부터 제조된 셸층을 포함하는 3중층 구조일 수 있다.

[0018] 일 양태에 따라, 상기 탄성 아크릴계 공중합체는 코어층 10 내지 30 중량%, 중간층이 30 내지 70 중량% 및 셸층 15 내지 55 중량%를 포함할 수 있다.

[0019] 일 양태에 따라, 상기 코어층은 유리전이온도가 20 °C이상이고, 상기 중간층은 유리전이온도가 0 °C이하이고, 상기 셸층은 유리전이온도가 20 내지 110 °C일 수 있지만 이에 한정하지 않는다.

[0020] 일 양태에 따라, 상기 아크릴 수지 조성물은 비탄성 아크릴계 공중합체 35 내지 90 중량% 및 탄성 아크릴계 공중합체 10 내지 65 중량%를 포함할 수 있다.

[0021] 일 양태에 따라, 상기 아크릴 수지 조성물은 100 μ m 두께의 필름의 헤이즈가 2이하이고, 파단연신율이 60 % 이상일 수 있다.

[0022] 본 발명은 상술한 아크릴 수지 조성물로부터 제조된 아크릴계 라미네이트 필름을 제공할 수 있다.

[0023] 본 발명은 상술한 아크릴계 라미네이트 필름을 이용하여 제조된 데코시트를제공할 수 있다.

[0024] 본 발명은 상술한 아크릴계 라미네이트 필름을 이용하여 제조된 양각 성형용 시트를 제공할 수 있다.

[0025] 본 발명은 상술한 아크릴계 라미네이트 필름을 이용하여 제조된 연신 성형용 시트를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명은 연신율과 충격강도가 우수한 아크릴 수지 조성물 및 이를 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름을 제공하는 것이다.

[0027] 또한 상기 아크릴 수지 조성물은 3층 구조를 가지는 비탄성 아크릴계 공중합체 및 3층 구조로 이루어진 탄성특성을 가지는 탄성 아크릴계 공중합체를 포함하여, 응력백화현상이 현저하게 저감됨과 동시에 연신율 및 충격강도가 매우 향상된 조성물 및 필름을 얻을 수 있다. 또한 광학특성 및 가공성이 좋아 우수한 외관품질의 갖는 필름/시트를 제조할 수 있다는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 아크릴 수지 조성물 및 이를 이용하여 제조되는 우수한 아크릴계 라미네이트 필름 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 참조일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0029] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고, 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

- [0030] 또한, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 효과 및 구성에 대한 설명은 생략한다. 이하 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 일 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미한다.
- [0031] 또한 본 발명의 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도될 수 있다.
- [0032] 본 발명에서 3중층 탄성 아크릴계 공중합체란 3층 구조의 코어-셸형 공중합체로서 중간 층 또는 셸층이 가교되어 탄성특성을 가지는 것을 의미하고, 3중층 비탄성 아크릴계 공중합체란 3층 구조의 코어-셸 형태를 가지는 공중합체로서 중간층과 셸층 모두 비가교층인 것을 의미할 수 있다.
- [0033] 또한 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0034] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치 범위 외의 값 역시 정의된 수치 범위에 포함된다.
- [0035] 본 발명을 구체적으로 설명하면, 다음과 같다.
- [0036] 일 구현예로서, 상기 아크릴 수지 조성물은 상기 3중층의 코어-셸 탄성 아크릴계 공중합체를 포함하는 아크릴 수지 조성물로서, 상기 아크릴 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 충격강도가 5KJ/m² 이상, 9KJ/m² 이상 또는 이들 사이의 값을 가질 수 있고, 100 μ m 두께의 필름의 헤이즈가 3 이하 또는 2이하 일 수 있으며, 100 μ m 두께의 필름의 파단연신율이 50 % 이상, 70 % 이상, 또는 80% 이상일 수 있으며, 총계는 55 내지 120%인 아크릴 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0037] 구체적인 일 구현예로서는 상기 아크릴 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 충격강도가 5 내지 14KJ/m² 이고, 100 μ m 두께의 필름의 헤이즈가 1 내지 3이고, 100 μ m 두께의 필름의 파단연신율이 55 내지 120%이고 상기 아크릴 수지 조성물은 상기 탄성 아크릴계 공중합체를 포함하는 아크릴 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [0038] 일 구현예에 따라, 상기 아크릴 수지 조성물은 탄성 아크릴계 공중합체를 10 내지 80 중량%, 총계는 15 내지 55 중량%, 더 총계는 15 내지 45 중량% 또는 25 내지 45 중량% 포함하는 것일 수 있다.
- [0039] 일 구현예에 따라, 상기 아크릴 수지 조성물은 상기 3중층의 코어-셸 형태의 아크릴계 공중합체(i)와 상기 가교층을 가져 탄성특성을 가지는 3중층의 코어-셸 형태의 탄성 아크릴계 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 3중층의 코어-셸 형태의 아크릴계 공중합체(i)는 비탄성 공중합체일 수 있고, 상기 탄성 아크릴계 공중합체는 3중층의 가교에 의한 탄성중합체일 수 있다.
- [0040] 일 양태에 따라, 상기 아크릴 수지 조성물을 구성하는 상기 3중층의 비탄성아크릴계 공중합체와 3중층의 탄성 아크릴계 공중합체는 그 입자사이즈를 특별히 한정하지 않지만, 예를 들면, 비탄성 아크릴계 공중합체의 평균입경은 20 내지 130nm일 수 있고, 3중층의 상기 탄성 아크릴계 공중합체는 150 내지 500nm인 3중층의 탄성 중합체일 수 있다. 상기 입경을 가지는 것일 경우 제조되는 필름의 내백화성이 우수하고, 신율과 충격강도가 동시에 개선되는 효과를 가질 수 있어서 좋지만 상기 효과를 달성할 수 있는 것이라면 이에 한정하지 않는다.
- [0041] 본 발명은 탄성특성을 가지는 3중층 코어-셸형태의 아크릴계 공중합체를 10 내지 80 중량% 포함하는 아크릴 수지 조성물을 제공하며, 구체적으로 상기 아크릴 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 충격강도가 5 내지 14KJ/m²이고, 100 μ m 두께의 필름의 헤이즈가 1 내지 3이고, 100 μ m 두께의 필름의 파단연신율이 55 내지 120%인 것을 특징으로 한다.
- [0042] 일 구현예로, 상기 가교층을 가짐으로써 탄성특성을 가지는 3층 구조의 코어-셸형태의 탄성 아크릴계 공중합체를 10 내지 80 중량%와 비가교성으로써 그래프트 반응에 의해 제조되는 상기 3층 구조의 코어셸 형태의 탄성 아크릴계 공중합체(비가교형) 80 내지 10중량% 포함하는 아크릴 수지 조성물, 이를 용융가공하여 제조되는 펠렛 및 이를 압출하여 제조하는 필름을 제공할 수 있다.
- [0043] 일 양태에 따라, 상기 아크릴 수지 조성물은 통상의 아크릴계 공중합체를 합성하는 방법에 따라 제조될 수 있으며, 구체적으로 유화중합이나 현탁중합을 통해 제조될 수 있지만, 바람직하게 유화중합을 통해 제조된 것일 수 있다.

- [0044] 상기 상기 아크릴 수지 조성물은 3중층의 아크릴계 공중합체를 포함할 수 있고, 구체적으로 3중층의 비탄성 아크릴계 공중합체 및 3중층의 탄성 아크릴계 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 비탄성 아크릴계 공중합체는 평균입경이 10 내지 150nm, 총계는 20 내지 130nm일 수 있고, 상기 탄성 아크릴계 공중합체는 평균입경이 150 내지 500nm, 총계는 200 내지 400nm, 보다 총계는 250 내지 300nm인 탄성 아크릴계 공중합체일 수 있다.
- [0046] 일 양태에 따라, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체 및 탄성 아크릴계 공중합체는 각각 독립적으로 코어층, 중간층 및 셸층을 포함하는 3중층 구조일 수 있다.
- [0047] 일 구현예로서 상기 비탄성 아크릴계 공중합체는 비가교형 코어-셸형 입자일 수 있고, 탄성특성을 가지는 탄성 아크릴계 공중합체는 중간층 또는 외층이 가교제에 의해 가교되는 것일 수 있다. 또한 일 구현예로서, 상기 수지 조성물 및 이를 가공한 필름은 상기 조성을 포함함으로써 보다 향상된 충격강도, 신율 및 내백화성을 구현할 수 있다.
- [0048] 이하 각 공중합체에 대하여 살핀다.
- [0049] 일 양태에 따라, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체는 코어층, 중간층 및 셸층을 포함하는 3중층 구조이다.
- [0050] 상기 비탄성 아크릴계 공중합체의 코어층은 아크릴계 공중합체의 중심부에 위치한 층으로, C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체, 메틸메타크릴레이트 및 비닐기 또는 알릴기를 함유하는 그라프트제를 포함하는 코어층 조성물로부터 중합될 수 있다. 또한 상기 코어층 조성물은 방향족 비닐계 단량체를 더 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체는 n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트 및 2-에틸헥실아크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0052] 상기 코어층 조성물의 단량체 혼합물은 상기 C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체 50 내지 90중량% 및 메틸메타크릴레이트 10 내지 50 중량%를 포함할 수 있고, 총계는 C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체 70 내지 90중량% 및 메틸메타크릴레이트 10 내지 30 중량%를 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 그라프트제는 비닐기 또는 알릴기를 함유하는 것이라면 크게 제한하지 않고 사용할 수 있고, 비제한적인 예로, 알릴(메타)아크릴레이트 또는 디알릴말레이트를 사용할 수 있다. 상기 그라프트제는 코어층 조성물의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여, 0.1 내지 10중량부, 총계는 0.5 내지 5중량부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 방향족 비닐계 단량체는 스티렌, α-메틸스티렌, p-브로모스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌, o-브로모스티렌 및 비닐톨루엔 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체는 코어층 조성물의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여, 0.1 내지 10중량부, 총계는 0.5 내지 5중량부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 비탄성 아크릴계 공중합체의 코어층은 안정적으로 수지의 입자 형태를 잡아주면서 광학특성이 향상될 뿐만 아니라 중간층과의 계면 결합성이 더욱 향상되어 내충격성을 향상시킬 수 있다.
- [0056] 상기 비탄성 아크릴계 공중합체의 중간층은 상기 코어층을 피복하는 층으로, C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체, 메틸메타크릴레이트 및 비닐기 또는 알릴기를 함유하는 그라프트제를 포함하는 중간층 조성물로부터 중합될 수 있다. 또한 상기 중간층 조성물은 방향족 비닐계 단량체를 더 포함할 수 있다. 상기 C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체, 그라프트제 및 방향족 비닐계 단량체에 대한 설명은 상술한 바와 동일하다.
- [0057] 상기 중간층 조성물의 단량체 혼합물은 상기 C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체 10 내지 50중량% 및 메틸메타크릴레이트 50 내지 90 중량%를 포함할 수 있고, 총계는 C₃-C₈ 알킬아크릴레이트 단량체 10 내지 30중량% 및 메틸메타크릴레이트 70 내지 90 중량%를 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 중간층 조성물은 사슬이동제를 더 포함할 수 있다. 상기 사슬이동제는 분자량 조절을 위하여 포함할 수 있으며, 구체적인 예로, C1-C12 알킬기, 티올 관능기를 가지는 알킬 머캡탄 또는 둘 이상의 티올관능기를 가지는 폴리티올 머캡탄에서 선택될 수 있다. 상기 알킬 머캡탄은 이소프로필 머캡탄, t-부틸 머캡탄, n-부틸 머캡탄, n-아밀 머캡탄, n-옥틸 머캡탄, n-도데실 머캡탄 및 t-도데실 머캡탄 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 사슬이동제는 중간층 조성물의 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.001 내지 1 중

량부, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0059] 상기 비탄성 아크릴계 공중합체의 셀층은 상기 중간층을 피복하는 층으로, C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체 및 메틸메타크릴레이트를 포함하는 셀층 조성물로부터 중합될 수 있다. 상기 셀층 조성물은 사슬이동계를 더 포함할 수 있고, 구체적인 설명은 상술한 바와 동일하다.
- [0060] 상기 C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트 및 2-에틸헥실아크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0061] 상기 셀층 조성물의 단량체 혼합물은 상기 C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체 10 내지 50중량% 및 메틸메타크릴레이트 50 내지 90 중량%를 포함할 수 있고, 총계는 C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체 10 내지 30중량% 및 메틸메타크릴레이트 70 내지 90 중량%를 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 비탄성 아크릴계 공중합체의 셀층은 그래프트제를 포함하지 않고 중합되어 3층 구조를 형성하고, 성형 시 우수한 광학 특성 및 표면광활성을 갖고, 백화현상이 억제된 필름을 제공할 수 있다.
- [0063] 일 양태에 따라, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체에서 상기 C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체로부터 유래된 반복단위는 전체 반복단위에 대하여 10 내지 60 중량%, 총계는 20 내지 40 중량%, 보다 총계는 25 내지 35 중량%일 수 있다.
- [0064] 상기 비탄성 아크릴계 공중합체의 코어층, 중간층 및 셀층 조성물은 각각 독립적으로 개시제를 더 포함할 수 있다. 상기 개시제는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 일 예로, 칼륨퍼셀페이트, 나트륨퍼셀페이트, 리튬퍼셀페이트 및 황산철 등에서 선택되는 셀페이트류; 2,2'-아조-비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조-비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 및 1-t-부틸-아조시아노시클로헥산 등에서 선택되는 아조류; t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠 하이드로퍼옥사이드, 파라메탄 하이드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 카프릴릴 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 에틸 3,3'-디(t-부틸퍼옥시) 부티레이트, 에틸 3,3'-디(t-아밀퍼옥시) 부티레이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트 및 t-부틸퍼옥시 피빌레이트 등에서 선택되는 퍼옥사이드류; t-부틸 퍼아세테이트, t-부틸 퍼프탈레이트 및 t-부틸 퍼벤 조에이트 등에서 선택되는 퍼에스테르류; 및 디(1-시아노-1-메틸에틸)퍼옥시 디카보네이트 등에서 선택되는 퍼카보네이트류; 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 개시제는 상기 각각의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여, 0.01 내지 10중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5중량부 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 또한, 상기 아크릴계 공중합체는 열개시(thermal initiation), 광개시(photo initiation) 또는 산화 환원(redox, reduction-oxidation) 등의 방법으로 중합공정을 설계할 수 있는데, 구체적으로 산화 환원방법을 이용할 경우, 상기 개시제 뿐만 아니라 환원제도 더 첨가될 수 있으며, 상기 환원제의 일 예로 아황산수소나트륨, 메타중아황산나트륨, 싸이오황산나트륨 및 포름알데히드술폭실산나트륨을 들 수 있으며, 바람직하게 포름알데히드술폭실산나트륨을 사용할 수 있다. 환원제의 함량은 단량체 혼합물 100중량부에 대하여 0.1 내지 5중량부 포함할 수 있지만, 이에 특별히 제한되지 않는다.
- [0066] 또한, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체의 코어층, 중간층 및 셀층 조성물은 각각 독립적으로 유화제를 더 포함할 수 있다. 상기 유화제는 시중에서 판매되는 유화제를 이용하여도 좋으며, 일 예로, C₄-C₃₀의 알칼리성 알킬인산염; 및 나트륨 도데실설페이트 및 나트륨 도데실벤젠설페이트 등의 알킬설페이트염; 등의 음이온계 유화제 및/또는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 또는 에스테르 등의 비이온성 유화제를 사용할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유화제는 각각의 조성물 내의 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 또한, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체의 코어층, 중간층 및 셀층 조성물은 각각 독립적으로 활성화제를 더 포함할 수 있다. 상기 활성화제는 일 예로, 술폭실산나트륨 포름알데히드(sodium formaldehyde sulfoxylate), EDTA의 나트륨염, 황화제1철, D-포도당(dextrose), 피로인산나트륨 및 아황산나트륨 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 조합을 사용할 수 있지만 이에 제한되지 않는다. 상기 활성화제는 각각의 조성물 내의 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5 중량부 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 일 양태에 따라, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체는 코어층 20 내지 60중량%, 중간층이 10 내지 40중량% 및 셀층 30 내지 60중량%를 포함할 수 있고, 구체적으로 코어층 20 내지 35중량%, 중간층이 15 내지 35중량% 및 셀층 45

내지 55중량%을 포함할 수 있다. 상기 함량을 만족할 경우, 우수한 내구성과 내백화성을 효과적으로 구현할 수 있다.

- [0069] 일 양태에 따라, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체의 코어층은 수지 중심으로부터 코어층 외각까지의 평균거리가 10 내지 150nm일 수 있고, 바람직하게는 평균거리가 30 내지 100nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 일 양태에 따라, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체의 중간층은 코어층외각부터 중간층 외각까지의 평균거리가 1 내지 100nm일 수 있고, 바람직하게는 평균거리가 10 내지 50nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 일 양태에 따라, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체의 셸층은 중간층 외각부터 최외각까지의 평균거리가 10 내지 100nm일 수 있고, 바람직하게는 평균거리가 20 내지 80nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0072] 상기 비탄성 아크릴계 공중합체는 더욱 우수한 광학 특성을 가질뿐만 아니라 굴곡에 의한 백화현상을 현저히 저감시킬 수 있다.
- [0073] 일 양태에 따라, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체는 코어층의 유리전이온도(Tg_1), 중간층의 유리전이온도(Tg_2), 및 셸층의 유리전이온도(Tg_3)가 순서대로 높아지는 것일 수 있다. 이를 식으로 나타내면 $Tg_1 < Tg_2 < Tg_3$ 일 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 양태에 따른 비탄성 아크릴계 공중합체에 있어서, 상기 코어층은 유리전이온도가 0 °C이하, 종계는 -10 °C이하이고, 상기 중간층은 유리전이온도가 20 °C이상, 종계는 20 내지 100 °C이고, 상기 셸층은 유리전이온도가 20 내지 110 °C 종계는 50 내지 110 °C일 수 있다.
- [0075] 일 양태에 따라, 상기 비탄성 아크릴계 공중합체는 유화중합을 통해 제조된 입자를 응집하고 탈수하여 제조된 것이고, 구체적으로 함수율이 5% 미만, 종계는 1% 미만일 수 있다. 이를 통해 다른 베이스 수지를 첨가하지 않더라도 가공성 및 외관품질이 우수한 필름을 제조할 수 있다.
- [0076] 상기 탈수는 2축 스크류형 압착 탈수 건조기를 통해 수행될 수 있으며, 상기 2축 스크류형 압착 탈수 건조기는 유화중합에 의한 아크릴 공중합체 응집물을 승온에 의해 뭉치는 컴프레션 존, 액상의 물을 배출하는 탈수기능을 가지는 제1 슬릿존, 상기 제1 슬릿존을 짜서 탈수하는 후압을 제공하는 1 스퀴징존, 증기 상의 물을 배출하는 제 2 슬릿존, 니딩존, 감압배출존 및 펠렛다이징 하는 다이헤드부를 포함할 수 있다.
- [0077] 일 양태에 따라, 상기 탄성 아크릴계 공중합체는 코어층, 중간층 및 셸층을 포함하는 3중층 구조이다.
- [0078] 상기 탄성 아크릴계 공중합체의 코어층은 아크릴계 공중합체의 중심부에 위치한 층으로, C_1-C_7 알킬아크릴레이트 단량체, 메틸메타크릴레이트 및 비닐기 또는 알릴기를 함유하는 그래프트제를 포함하는 코어층 조성물로부터 중합될 수 있고, 상기 코어층 조성물은 방향족 비닐계 단량체를 더 포함할 수 있다. 상기 C_1-C_7 알킬아크릴레이트 단량체, 그래프트제 및 방향족 비닐계 단량체에 대한 구체적인 화합물의 예는 상술한 바와 동일하다.
- [0079] 상기 탄성 아크릴계 공중합체에서, 코어층 조성물의 단량체 혼합물은 상기 C_1-C_7 알킬아크릴레이트 단량체 1 내지 50중량% 및 메틸메타크릴레이트 50 내지 99 중량%를 포함할 수 있고, 종계는 C_1-C_7 알킬아크릴레이트 단량체 5 내지 30중량% 및 메틸메타크릴레이트 70 내지 95 중량%를 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 탄성 아크릴계 공중합체에서, 상기 그래프트제는 코어층 조성물의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여, 0.01 내지 10중량부, 종계는 0.1 내지 3중량부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0081] 상기 탄성 아크릴계 공중합체의 코어층은 하드(Hard) 타입으로 형성될 수 있고, 안정적으로 공중합체 입자의 형태를 잡아주면서 중간층과의 계면 결합성이 더욱 향상되어 내충격성을 향상시킬 수 있다.
- [0082] 상기 탄성 아크릴계 공중합체의 중간층은 상기 코어층을 피복하는 층으로, C_3-C_8 알킬아크릴레이트 단량체 및 가교제를 포함하는 중간층 조성물로부터 제조된 중합될 수 있다. 상기 중간층 조성물은 선택적으로 방향족 비닐계 단량체 및 그래프트제에서 선택되는 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 상기 C_3-C_8 알킬아크릴레이트 단량체, 그래프트제 및 방향족 비닐계 단량체에 대한 구체적인 화합물의 예는 상술한 바와 동일하다.
- [0083] 상기 탄성 아크릴계 공중합체에서, 중간층 조성물의 단량체 혼합물은 상기 C_3-C_8 알킬아크릴레이트 단량체 60 내지 99중량%를 포함할 수 있고, 종계는 70 내지 95 중량%를 포함할 수 있다. 또한, 상기 중간층 조성물의 단량체 혼합물은 방향족 비닐계 단량체를 더 포함할 수 있고, 1 내지 40중량%를 포함할 수 있고, 종계는 5 내지 30 중

량%를 포함할 수 있다.

- [0084] 상기 가교제는 다관능성 (메타)아크릴레이트기 또는 비닐기를 가지는 것이라면, 특별히 한정하지 않는다, 상기 가교제의 일 예를 든다면, 1,2-에탄디올디메타크릴레이트, 1,2-에탄디올디아크릴레이트, 1,3-프로판디올디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올디아크릴레이트, 1,3-부탄디올디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,5-펜탄디올디메타크릴레이트, 1,5-펜탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 부틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리부틸렌글리콜디아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 1,4-부탄디올디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 상기 가교제는 중간층 조성물의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여, 0.01 내지 10중량부, 총계는 0.1 내지 3중량부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 가교제는 상기 코어층 조성물의 단량체와 가교되거나 중간층의 단량체들끼리 가교되어 망상구조를 형성함으로써 탁월한 탄성을 갖는 중간층을 제조할 수 있다.
- [0085] 상기 탄성 아크릴계 공중합체에서, 상기 그래프트체는 중간층 조성물의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여, 0.1 내지 10중량부, 총계는 1 내지 5중량부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0086] 상기 탄성 아크릴계 공중합체의 중간층은 가교제, 구체적으로 가교제와 그래프트체를 사용함에 따라, 보다 탄성이 우수한 구조층을 형성할 수 있으며, 하드한 코어층을 탄성의 중간층으로 피복해줌으로써 공중합체의 내충격성을 향상시킬 수 있다.
- [0087] 상기 탄성 아크릴계 공중합체의 셀층은 상기 중간층을 피복하는 층으로, C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체 및 메틸메타크릴레이트를 포함하는 셀층 조성물로부터 중합될 수 있다. 상기 셀층 조성물은 사슬이동제를 더 포함할 수 있고, 구체적인 설명은 상술한 바와 동일하다.
- [0088] 상기 탄성 아크릴계 공중합체에서, 셀층 조성물의 단량체 혼합물은 상기 C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체 1 내지 50중량% 및 메틸메타크릴레이트 50 내지 99 중량%를 포함할 수 있고, 총계는 C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체 5 내지 30중량% 및 메틸메타크릴레이트 70 내지 95 중량%를 포함할 수 있다.
- [0089] 상기 탄성 아크릴계 공중합체의 셀층은 가교제나 그래프트체를 포함하지 않고 중합되어 상기 중간층을 피복하며 3층 구조를 형성할 수 있다.
- [0090] 일 양태에 따라, 상기 탄성 아크릴계 공중합체에서 상기 C₁-C₇ 알킬아크릴레이트 단량체로부터 유래된 반복단위는 전체 반복단위에 대하여 20 내지 80 중량%, 총계는 30 내지 70 중량%, 보다 총계는 40 내지 60 중량%일 수 있다.
- [0091] 상기 탄성 아크릴계 공중합체의 코어층, 중간층 및 셀층 조성물은 각각 독립적으로 개시제나 활성화제를 더 포함할 수 있고, 구체적인 화합물의 예시는 상술한 바와 동일하다.
- [0092] 일 양태에 따라, 상기 탄성 아크릴계 공중합체는 코어층 10 내지 30 중량%, 중간층이 30 내지 70 중량% 및 셀층 15 내지 55 중량%를 포함할 수 있고, 총계는 코어층 15 내지 25 중량%, 중간층이 40 내지 65 중량% 및 셀층 15 내지 40 중량%를 포함할 수 있다. 상기 함량을 만족하는 탄성 아크릴계 공중합체를 포함하는 아크릴 수지 조성물의 경우, 우수한 내충격성과 높은 연신율을 효과적으로 구현할 수 있다.
- [0093] 일 양태에 따라, 상기 탄성 아크릴계 공중합체의 코어층은 수지 중심으로부터 코어층 외각까지의 평균거리가 10 내지 200nm일 수 있고, 바람직하게는 평균거리가 50 내지 150nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0094] 일 양태에 따라, 상기 탄성 아크릴계 공중합체의 중간층은 코어층외각부터 중간층 외각까지의 평균거리가 20 내지 200nm일 수 있고, 바람직하게는 평균거리가 50 내지 180nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0095] 일 양태에 따라, 상기 탄성 아크릴계 공중합체의 셀층은 중간층 외각부터 최외각까지의 평균거리가 1 내지 100 nm일 수 있고, 바람직하게는 평균거리가 10 내지 50nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0096] 본 발명의 일 양태에 따른 탄성 아크릴계 공중합체에 있어서, 상기 코어층은 유리전이온도가 20 ℃이상, 총계는

50 ℃이상의 하드층이고, 상기 중간층은 유리전이온도가 0 ℃이하, 종계는 -10 ℃이하의 탄성층이고, 상기 셀층은 유리전이온도가 20 내지 110 ℃, 종계는 50 내지 110 ℃인 하드층일 수 있다. 상기 함량을 만족하는 탄성 아크릴계 공중합체를 포함하는 아크릴 수지 조성물의 경우, 우수한 내충격성과 높은 연신율을 효과적으로 구현할 수 있다.

- [0097] 일 양태에 따라, 상기 탄성 아크릴계 공중합체는 유화중합을 통해 제조된 입자를 응집하고 탈수하여 제조된 것이고, 구체적으로 함수율이 5% 미만, 종계는 1% 미만일 수 있다. 이를 통해 다른 베이스 수지를 첨가하지 않더라도 가공성 및 외관품질이 우수한 필름을 제조할 수 있다.
- [0098] 상기 탈수는 2축 스크류형 압착 탈수 건조기를 통해 수행될 수 있으며, 상기 2축 스크류형 압착 탈수 건조기는 유화중합에 의한 아크릴 공중합체 응집물을 승온에 의해 뭉치는 컴프레션 존, 액상의 물을 배출하는 탈수기능을 가지는 제1 슬릿존, 상기 제1 슬릿존을 짜서 탈수하는 후압을 제공하는 스퀴징존, 증기 상의 물을 배출하는 제2 슬릿존, 니딩존, 감압배출존 및 펠렛타이징 하는 다이헤드부를 포함할 수 있다.
- [0099] 일 양태에 따라, 상기 아크릴 수지 조성물은 비탄성 아크릴계 공중합체 25 내지 90 중량% 및 탄성 아크릴계 공중합체 10 내지 75 중량%, 종계는 비탄성 아크릴계 공중합체 45 내지 85 중량% 및 탄성 아크릴계 공중합체 15 내지 55 중량%, 더 종계는 비탄성 아크릴계 공중합체 55 내지 75 중량% 및 탄성 아크릴계 공중합체 25 내지 45 중량%를 포함할 수 있다. 상기 함량을 만족하는 아크릴 수지 조성물의 경우, 굴곡에 의한 백화현상이 현저히 저감되며, 보다 향상된 연신율, 충격강도 및 개선된 헤이즈 값을 가질 수 있고, 나아가 우수한 압출 가공성 및 표면 외관을 갖는 필름을 제조할 수 있다.
- [0100] 또한, 상기 3중층의 비탄성 아크릴계 공중합체와 탄성 아크릴계 공중합체는 응집 및 압출되어 펠렛형태로 제공될 수 있다. 일 구현예에 따른 아크릴 수지 조성물이 펠렛 형태의 비탄성 아크릴계 공중합체와 탄성 아크릴계 공중합체를 포함할 경우, 벌크형 수지나 응집 및 압출되지 않는 형태로 투입되는 경우보다, 압출 및 사출 가공시 더욱 향상된 혼련성을 가질 수 있으며 이에 따라 우수한 압출 가공성 및 표면외관을 갖는 필름을 제조할 수 있다.
- [0101] 본 발명의 일 양태에서, 상기 아크릴 수지 조성물은 통상적으로 사용되는 첨가제를 더 포함하는 것일 수 있으며, 예로 충전제, 보강제, 착색제, 활제, 소포제, 습윤제, 증점제, 안정제, 산화방지제 및 내열제 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것일 수 있지만, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0102] 일 양태에 따라, 상기 아크릴 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 충격강도가 5 내지 14KJ/m²이고, 종계는 7 내지 14KJ/m² 또는 9 내지 14KJ/m²이고, 더 종계는 9.5 내지 12KJ/m²일 수 있다.
- [0103] 일 양태에 따라, 상기 아크릴 수지 조성물은 100 μ m 두께의 필름의 헤이즈가 1 내지 3이고, 종계는 1.2 내지 2, 더 종계는 1.2 내지 1.7일 수 있다. 또한, 100 μ m 두께의 필름의 광학 투과율이 70% 이상, 종계는 80 내지 99%, 더 종계는 90 내지 99%일 수 있다.
- [0104] 일 양태에 따라, 상기 아크릴 수지 조성물은 100 μ m 두께의 필름의 파단연신율이 55 내지 120%, 종계는 70 내지 110%, 더 종계는 85 % 이상일 수 있다.
- [0105] 본 발명은 상술한 아크릴 수지 조성물로부터 제조된 아크릴계 라미네이트 필름을 제공할 수 있다. 상기 아크릴 라미네이트계 필름은 상술한 비탄성 아크릴계 공중합체 및 탄성 아크릴계 공중합체를 포함하여 제조됨으로써, 굴곡에 의한 백화현상이 현저히 저감되며, 보다 향상된 연신율과 충격강도를 나타냄과 동시에 광투과율 및 탁도(Haze) 등의 우수한 광학 특성을 가질 수 있고, 나아가 우수한 압출 가공성 및 표면 외관을 갖는 필름을 제조할 수 있다.
- [0106] 상기 아크릴계 라미네이트계 필름은 10 내지 300 μ m 두께로 제조될 수 있다. 바람직하게는 50 내지 250 μ m, 50 내지 200 μ m 또는 50 내지 150 μ m일 수 있다.
- [0107] 상기 아크릴계 라미네이트계 필름은 통상적인 방법이나 공지된 가공방법에 따라 상술한 아크릴 수지 조성물을 용융 혼련하고 성형하여 제조될 수 있다. 용융 혼련 과정은 압출기에 상술한 비탄성 아크릴계 공중합체 및 탄성 아크릴계 공중합체를 투입하여 컴파운딩 공정을 할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 성형은 용융 유연법, T-다이(die)법 및 캘린더법등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 방법으로 수행하는 것일 수 있다.
- [0108] 상기 압출기는 통상적인 일축 압출기, 별도의 혼련구간이 있는 일축 및 이축 압출기 등에서 선택되는 하나의 압출기를 사용할 수 있으며, 사용하는 압출기의 종류에 따라 자외선 흡수제와 같은 첨가제나 마스터 배치 칩의 혼

련성에 영향을 미칠 수 있다. 구체적으로 혼련성이 높은 압출기를 사용할 경우 적은 함량의 첨가제나 마스터 배치 칩을 투입하여도 균일하게 분포되어 물성 및 외관이 더욱 우수하게 될 수 있다.

[0109] 본 발명은 상술한 아크릴계 라미네이트 필름을 이용하여 다양한 형태의 성형품을 제조할 수 있다. 종래의 아크릴계 필름은 굴곡에 의한 백화현상 때문에 양각 성형에 어려움이 있었으며, 이러한 문제를 해결하여 제조한 내백화성 필름은 연신율이나 충격강도가 미흡하다는 문제점이 있었다. 본 발명의 일 실시예에 따른 아크릴 수지 조성물을 이용하여 제조한 상기 아크릴계 라미네이트 필름은 내백화성, 연신율 및 충격강도가 우수하며, 광학특성 및 표면외관이 탁월하여, 보다 다양한 산업분야에서 성형품으로 제조될 수 있다. 특히 종래에 문제가 되어왔던 양각이나 연신 성형에 제약없이 필름을 가공할 수 있다는 장점이 있다.

[0110] 본 발명은 상술한 아크릴계 라미네이트 필름을 이용하여 데코시트, 양각 성형용 시트 및 연신 성형용 시트 등을 제조할 수 있다. 제조하는 방법은 통상적으로 사용하거나 공지된 방법에 따른다.

[0111] 이하 본 발명을 실시예를 참조하여 상세히 설명한다. 그러나 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0112] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0113] 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0114] [물성측정방법]

[0115] 1. 연신율(Tensile elongation)

[0116] 실시예 및 비교예의 아크릴 수지 조성물을 만능시험기 (UTM, Zwick)를 이용하여 ASTM D638 시험법에 의거 측정하였다. 시편은 폭 10mm로 제작하여 인장속도 50 mm/min으로 기계방향(MD, machine direction)으로 측정하였다.

[0117] 2. 충격 강도(Impact strength)

[0118] 실시예 및 비교예의 아크릴 수지 조성물을 ASTM D 256-06ae1(A법)에 의거하여 시편을 제조하였으며, 아이조드 타입의 충격시험기(JJHBT-6501, JJ-test)를 사용하여 충격강도를 측정하였다.

[0119] 3. 투과율(%) 및 헤이즈(Haze)

[0120] 실시예 및 비교예의 아크릴 수지 조성물을 ASTM D1003 방법에 의거하여 Hazemeter(NDH8000, Nippon Denshoku)로 측정하였다. 제조된 아크릴계 필름의 두께는 100 μ m였다.

[0121] 4. 압출성

[0122] 실시예 및 비교예의 아크릴 수지 조성물을 250 $^{\circ}$ C의 온도 조건에서 압출기로 압출하여 필름화하는 과정에서 필름의 파단과 압출기에 가해지는 압력 변화를 관찰하고 하기의 기준에 따라 압출성을 평가하였다.

[0123] ◎(우수) : 필름 파단이 발생되지 않으며 압출기 압력 양호

[0124] ○(양호) : 필름 파단이 발생되지 않으며 압출기 압력 상승

[0125] △(미흡) : 필름 파단이 조금 발생하며 압출기 압력 상승

[0126] ×(나쁨) : 필름 파단이 현저하며 압출기 압력 상승

[0127] 5. 필름외관지수

[0128] 실시예 및 비교예의 아크릴계 필름을 제조 후 주행 중인 필름을 넥스트아이사의 필름 검사 장치를 이용하여 미용용의 Gel을 검출하여 필름외관지수를 측정하였다. 필름의 길이 방향 1M 당 gel의 개수로 표현하며, 10M 주행 중 gel이 1개 발생한 경우 0.1개/1M로 표시하였다. 지수 값이 낮을수록 표면외관이 우수하다고 판단하였다.

[0129] 6. 응력백화

[0130] 실시예 및 비교예의 아크릴계 필름을 상온에서 180도 접어 구부리고 백화상태를 관찰하여 하기와 같이 구분하였다.

- [0131] ○(양호) : 백화가 발생되지 않음.
- [0132] △(미흡) : 백화가 조금 발생됨.
- [0133] ×(나쁨) : 백화가 현저함.
- [0134] 7. 평균 입자 크기
- [0135] 말번(Malvern)사의 Mastersizer 3000을 이용하여 상기 실시예 및 비교예의 아크릴계 공중합체의 평균 입자크기를 ISO 13320-1에 의거하여 레이저 회절 방법에 Mie theory를 적용하여 측정하였다.
- [0136] 8. 함수율
- [0137] 에이엔디(AND)사의 가열 건조식 수분측정기 MX-50을 이용하여 실시예 및 비교예에서 제조된 펠렛의 함수율을 측정하였다. 가열건조식 수분측정기에 샘플 7g을 계량한 후 할로겐 램프 가열방식으로 시료를 105 ℃로 가열하며 질량 감소율이 0.05g/분 이하로 떨어질 때의 시료 질량을 측정하여 시료질량의 감소량을 함수율로 환산하여 측정하였다.
- [0139] [제조예 1] 비탄성 아크릴계 공중합체의 제조
- [0140] 교반기 부착 5L 반응기에 이온교환수 250g, 황산 제1 철 0.002g, EDTA·2Na염 0.008g, 포름알데히드술포실산나트륨 0.2g, 폴리옥시에틸렌알킬에테르포스페이트 나트륨 2g을 교반기 부착 반응기에 주입하고 질소치환 후, 80 ℃까지 승온하였다.
- [0141] 승온 후 코어층을 형성하기 위하여 부틸아크릴레이트 25g, 메틸메타크릴레이트 5g, 그라프트제로 알릴메타크릴레이트 0.3g, 유화제인 폴리옥시에틸렌알킬에테르포스페이트 나트륨 2g, 개시제인 t-부틸하이드로퍼옥사이드 0.5 g을 포함하는 코어층 조성물을 1시간 동안 적가한 후 2시간 동안 80 ℃에서, 200 rpm으로 교반하면서 유화 중합하여 코어층을 형성하였다. 이 때 평균 입자 크기는 81nm이었다.
- [0142] 다음으로 중간층을 형성하기 위하여 상기 코어층 입자에 포름알데히드술포실산나트륨 0.2g을 증류수 5g에 녹여 반응기내에 첨가하였다. 이 후, 부틸아크릴레이트 5g, 메틸메타크릴레이트 15g, 알릴 메타크릴레이트 0.3g, t-부틸하이드로퍼옥사이드 0.1g, n-옥틸머캡탄 0.05g을 포함하는 중간층 조성물을 1시간에 걸쳐 적가한 후 1시간 동안 80 ℃에서 500 rpm으로 교반하면서 유화 중합하여 코어층 상에 중간층을 형성하였다. 이 때 평균 입자 크기는 93nm이었다.
- [0143] 마지막 쉘층을 형성하기 위하여 온도를 80 ℃로 유지한 상태에서 포름알데히드술포실산나트륨 0.1 g를 첨가한 후, 메틸메타크릴레이트 47.5g, 메틸아크릴레이트 2.5g, n-옥틸머캡탄 0.15g, t-부틸하이드로퍼옥사이드 0.5 g을 포함하는 쉘층 조성물을 2시간에 걸쳐 적가한 후 80 ℃에서 1시간동안 중합하여 중간층 상에 쉘층을 형성하였으며, 비탄성 아크릴계 공중합체 입자를 제조하였다. 이 때 평균 입자 크기는 120nm이었다.
- [0144] 이어서 제조된 입자를 응집하기 위하여 상기 비탄성 아크릴계 공중합체 입자 100 중량부에 대하여 0.02중량부의 아세트산칼슘을 투입하고, 1차 응집조는 85 ℃, 2차 응집조는 90 ℃, 숙성조는 93 ℃의 온도로 유지하여 슬러리 응집물을 제조하고 탈수하였으며, 이를 상기 2축 스크류 압출건조기에 투입하여 비탄성 아크릴계 공중합체 펠렛으로 제조하였다. 상기 비탄성 아크릴계 공중합체 펠렛의 함수율은 0.2중량%로 측정되었다.
- [0145] [제조예 2] 탄성 아크릴계 공중합체의 제조
- [0146] -코어층 프리에멀전 조성물: 메틸메타크릴레이트 45g 및 메틸아크릴레이트 5 g을 포함하는 단량체 혼합물과 알릴 메타크릴레이트 0.2g, 개시제로 t-부틸하이드로퍼옥사이드 0.05g을 혼합한 코어층 조성물을 제조한 뒤, 상기 단량체 조성물 100 중량부에 대해서 증류수 20 중량부에 나트륨 도데실설페이트가 1 중량부 용해된 용액에 상기 코어층 조성물을 천천히 적가하여 코어층 프리에멀전 조성물을 제조하였다.
- [0147] -중간층 프리에멀전 조성물: 부틸아크릴레이트 127.5g 및 스티렌 22.5g을 포함하는 단량체 혼합물과 알릴 메타크릴레이트 3g, 1,4-부탄디올디메타크릴레이트 0.45g, 개시제로 큐멘 하이드로퍼옥사이드 0.15g을 혼합한 중간층 조성물을 제조하고 이후는 상기 코어층 프리에멀전 조성물의 제조방법과 동일하게 수행하여 중간층 프리에멀전 조성물을 제조하였다.
- [0148] -쉘층 프리에멀전 조성물: 메틸메타크릴레이트 45g 및 메틸아크릴레이트 5g을 포함하는 단량체 혼합물과 사슬이동제로 n-옥틸머캡탄 0.15g, 개시제로 t-부틸하이드로퍼옥사이드 0.05g을 혼합한 쉘층 조성물을 제조하고 이후는 상기 코어층 프리에멀전 조성물의 제조방법과 동일하게 수행하여 쉘층 프리에멀전 조성물을 제조하였다.

- [0149] -탄성 아크릴계 공중합체
- [0150] 교반기 부착 5L 반응기에 이온교환수 250g, 황산 제1 철 0.005g, EDTA·2Na염 0.02g, 포름알데히드술폰실산나트륨 0.5g을 교반기 부착 반응기에 주입하고 질소치환 후, 80℃까지 승온하였다.
- [0151] 승온 후 반응기에 상기 코어층 프리에멀전 조성물의 10wt%를 먼저 3분동안 투입하여 시드를 제조하고 30분 뒤에 코어층 프리에멀전 조성물 나머지를 2시간 동안 적가하여 반응하였다. 적가 완료 후 80℃에서 1시간 동안 교반하면서 유화 중합하여 코어층을 형성하였다. 이 때 평균 입자 크기는 120nm이었다.
- [0152] 반응기에 포름알데히드술폰실산나트륨 0.5g을 증류수에 완전히 녹인 후 투입해준 뒤에 상기 중간층 프리에멀전 조성물을 3시간 동안 적가하여 반응하였다. 적가 완료 후 80℃에서 2시간 동안 교반하면서 유화 중합하여 코어층 상에 탄성의 중간층을 형성하였다. 이 때 평균 입자 크기는 250nm이었다.
- [0153] 반응기에 포름알데히드술폰실산나트륨 0.17g을 증류수에 완전히 녹인 후 투입해준 뒤에 상기 셸층 프리에멀전 조성물을 1시간 동안 적가하여 반응하였다. 적가 완료 후 80℃에서 1시간 동안 교반하면서 유화 중합하여 중간층 상에 셸층을 형성하였으며, 탄성의 탄성 아크릴계 공중합체 입자를 제조하였다. 이 때 평균 입자 크기는 270nm이었다.
- [0154] 이어서 제조된 입자를 응집하기 위하여 80℃의 아세트산칼슘(1.8wt%) 수용액에 상기 탄성 아크릴계 공중합체 입자를 포함하는 반응물을 천천히 투입하여 응집하였고, 이어서 90℃의 온도에서 30분 동안 숙성한 뒤에 원심탈수기로 탈수하였으며, 이를 상기 2축 스크류 압출건조기에 투입하여 탄성 아크릴계 공중합체 펠렛으로 제조하였다. 상기 탄성 아크릴계 공중합체 펠렛의 함수율은 0.2중량%로 측정되었다.
- [0156] [실시에 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4]
- [0157] 하기 표 1의 함량에 따라 제조예 1 및 2의 아크릴계 공중합체를 사용하여 아크릴 수지 조성물을 제조하였다. 아크릴 수지 조성물을 260℃에서 압출기로 용융한 뒤, 티다이(T-die)에 통과시키고, 캐스팅 롤 및 건조 롤 등을 거쳐 두께 100 μ m의 아크릴계 필름을 제조하였으며, 이에 대한 물성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

(wt%)	실시에1	실시에2	실시에3	실시에4	실시에5	실시에6	비교예1	비교예2	비교예3
비탄성 아크릴계 공중합체	90	80	60	50	40	20	100	10	-
탄성 아크릴계 공중합체	10	20	40	50	60	80	-	90	60
PMMA	-	-	-	-	-	-	-	-	40
과단연신율(%)	60	90	95	100	110	80	40	50	40
충격강도 (KJ/m ²)	5.6	9.7	10.2	10.6	11.0	11.7	3.1	12.3	8.8
투과율(%)	93	92	91	89	83	75	96	65	98
헤이즈	1.2	1.3	1.5	1.8	2.1	2.9	0.8	3.8	0.6
압출성	○	○	○	○	△	×	◎	×	◎
필름외관지수	0.2	0.2	0.3	0.3	0.5	0.5	0.1	0.7	0.8
응력백화	○	○	○	○	△	△	○	△	×

- [0159] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 탄성의 탄성 아크릴계 공중합체를 10 내지 80 중량% 포함하는 실시예들의 아크릴 수지 조성물은 비교예들에 비하여 응력백화현상이 현저하게 저감됨과 동시에 연신율 및 충격강도가 매우 향상되고, 광학특성 및 가공성이 우수함을 확인하였다.
- [0160] 특히, 3중층의 비탄성 아크릴계 공중합체 55 내지 85 중량% 및 3중층의 탄성 아크릴계 공중합체 15 내지 45 중량%를 포함하는 실시예 2,3의 경우, 과단연신율이 90%이상이고, 충격강도가 9.5 내지 12KJ/m²이고, 헤이즈가 1.2 내지 1.7 및 투과율이90% 이상으로 나타나며 동시에 압출성이 우수하고 응력백화도 발생하지 않음을 확인함으로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 아크릴 수지 조성물이 현저한 효과를 구현함을 알 수 있었다.
- [0161] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 연신율과 충격강도가 우수한 아크릴 수지 조성물 및 이를 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의

지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0162]

따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.