



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월29일
(11) 등록번호 10-2246283
(24) 등록일자 2021년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08F 2/22 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) C08F 265/06 (2006.01)
C08F 285/00 (2006.01) C08L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08F 2/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0165948
(22) 출원일자 2018년12월20일
심사청구일자 2018년12월20일
(65) 공개번호 10-2020-0076940
(43) 공개일자 2020년06월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP2011116952 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
엘지엠엠에이 주식회사
전라남도 여수시 여수산단4로 58 (중흥동)
(72) 발명자
정요한
대전광역시 유성구 문지로 188 LG MMA 기술연구소
이영수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG MMA 기술연구소
전은진
대전광역시 유성구 문지로 188 LG MMA 기술연구소
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 **아크릴계 라미네이트 필름, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 데코 시트**

(57) 요약

본 발명은 내층, 중간층 및 외층의 3층 구조로 이루어진 아크릴계 공중합체 입자를 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 데코 시트에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/18 (2013.01)

C08F 265/06 (2013.01)

C08F 285/00 (2013.01)

C08L 51/003 (2013.01)

C08F 2810/20 (2013.01)

C08J 2451/00 (2013.01)

C08L 2207/53 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130057035 A

WO2017/170399 A1

KR1020140084462 A

KR1020120056974 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

내층, 중간층 및 외층의 3층 구조로 이루어진 아크릴계 공중합체 입자를 단독 용융압출하여 제조되는 아크릴계 라미네이트 필름으로서,

상기 내층은 아크릴레이트계 단량체, 가교제, 그래프트제 및 개시제를 포함하는 내층 조성물로부터 중합된 내층 공중합체를 포함하고,

상기 중간층은 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 개시제, 그래프트제 및 가교제를 포함하는 중간층 조성물로부터 중합된 중간층 공중합체를 포함하며,

상기 외층은 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 사슬이동제 및 개시제를 포함하는 외층 조성물로부터 중합된 외층 공중합체를 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 아크릴계 공중합체 입자는 상기 내층이 20 내지 40중량%, 중간층 30 내지 50중량% 및 외층 30 내지 50중량%인 아크릴계 라미네이트 필름.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 내층 조성물은 방향족 비닐계 단량체 및 메타크릴레이트계 단량체에서선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 더 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 내층 조성물은 단량체의 총 중량에 대하여, 아크릴레이트계 단량체 100중량%포함하거나, 아크릴레이트계 단량체 50 내지 90중량% 및 방향족 비닐계 단량체 또는 메타크릴레이트계 단량체 10 내지 50중량% 포함하고,

상기 중간층 조성물은 단량체의 총 중량에 대하여, 아크릴레이트계 단량체 10 내지 50중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 50 내지 90중량% 포함하며,

상기 외층 조성물은 단량체의 총 중량에 대하여, 아크릴레이트계 단량체 10 내지 50중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 50 내지 90중량% 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 아크릴계 공중합체 입자는 평균입경이 10 내지 350nm인 아크릴계 라미네이트 필름.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 내층은 입자 중심으로부터 내층 외각까지의 평균거리가 50 내지 150nm이고,

상기 중간층은 내층의 외각부터 중간층 외각까지의 평균거리가 30 내지 100nm이며,

상기 외층은 중간층 외각부터 최외각까지의 평균거리가 30 내지 100nm인 아크릴계 라미네이트 필름.

청구항 7

- a) 내층, 중간층 및 외층의 3층 구조로 이루어진 아크릴계 공중합체 입자를 제조하는 단계 및
 - b) 상기 아크릴계 공중합체 입자를 단독사용하여 용융 혼련하여 성형하는 단계
- 를 포함하며,

상기 a) 단계는

a-1) 아크릴레이트계 단량체, 가교제, 그래프트제 및 개시제를 포함하는 내층 조성물을 유화 중합시켜 내층을 형성하는 단계,

a-2) 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 개시제, 그래프트제 및 가교제를 포함하는 중간층 조성물을 첨가하여 유화 중합시켜 상기 내층을 피복하는 중간층을 형성하는 단계 및

a-3) 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 사슬이동제 및 개시제를 포함하는 외층 조성물을 첨가하여 유화 중합시켜 상기 중간층을 피복하는 외층을 형성하여 3층 구조의 아크릴계 공중합체 입자를 제조하는 단계를 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 b)단계에서 성형은 용융 유연법, T-다이(die)법 및 캘린더법에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 방법으로 수행하는 것인 아크릴계 라미네이트 필름의 제조방법.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 a-1)단계의 내층 조성물은 방향족 비닐계 단량체 및 메타크릴레이트계 단량체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 더 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름의 제조방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 한 항의 아크릴계 라미네이트 필름을 포함하여 제조된 데코 시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아크릴계 라미네이트 필름, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 데코 시트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아크릴계 수지 원료를 사용하여 생성된 제품의 경우 일반적으로 내후성, 내스크래치성, 고도의 투명성 및 내광성 등의 우수한 물성을 나타냄과 동시에 기계적강도와 성형성의 밸런스가 뛰어나 각종 주요 부품 소재로 자동차 산업, 광학 산업, 전기전자 산업 등의 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다.

[0003] 아크릴계 수지는 투명성과 내후성이 우수하며 성형이 우수하여 광학용 제품 및 전자제품 하우징 등 산업 전반에 다양하게 이용되고 있다. 특히 시트(sheet)나 필름(film)상으로 성형하거나 플라스틱, 목재, 금속 등에 라미네이트(laminate) 되어 적용할 수 있다.

[0004] 이와 같은 아크릴계 수지를 성형한 필름은 가공 시 필름 성형성 및 내충격성이 높고 투명도가 저하되지 않아야 두께 변동이 용이하고 제막성이 뛰어난 필름을 제조할 수 있다. 이를 위하여 아크릴계 수지에 아크릴계 고무로 이루어진 성분을 분산시키거나 그래프트 공중합체 그 자체를 사용하는 방법이 널리 고안되고 있다.

[0005] 또한, 아크릴계 수지 시트나 필름은 가구, 싱크대, 도어 등 소재에 있어서 데코레이션을 목적으로 주로 코팅이나 데코레이션 시트 또는 데코 시트로도 활용될 수 있다.

- [0006] 기존에는 테코 시트로 우수한 가공성 및 신율을 갖는 폴리염화비닐 시트가 사용되었으나, 소각 시 다량의 다이옥신이 발생하는 환경적 문제를 가지고 있어 세계적으로 규제가 되어 사용에 어려움이 있었다.
- [0007] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 표면 품질은 우수하고, 높은 성형온도를 가져 성형성이 우수한 폴리에스테르 시트를 사용하였으나, 결정성 고분자로 결정화 진행에 따른 시트 내 불량 발생 빈도가 높은 단점이 있었다.
- [0008] 상기와 같은 문제점을 극복하기 위하여 아크릴계 수지를 이용하여 테코 시트를 제조하기 위한 연구가 진행되고 있다.
- [0009] 본 출원인이 출원한 대한민국 등록특허 제10-1473521호에는 아크릴계 공중합체를 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름이 기재되어 있다. 상기 특허는 아크릴계 열가소성 수지와 아크릴계 입자를 혼합하여 제공되는 것으로, 아크릴계 열가소성 수지와 아크릴계 입자를 혼합하는 공정에 의하여 백화현상을 완전히 제거하는 데는 어려움이 있었다. 또한, 이로써 필름의 투과도 및 평활성 증가에도 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1473521호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 3층 구조의 아크릴계 공중합체 입자로부터 제조된 아크릴계 라미네이트 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 아크릴계 공중합체 입자를 추가적인 수지가필요없어 이와 혼합 공정없이 단독사용함으로써, 현저히 향상된 광학특성 및 표면평활성을 갖는 아크릴계 라미네이트 필름 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0013] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 굴곡 응력을 가하여도 백화현상이 현저히 개선된 아크릴계 라미네이트 필름 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 아크릴계 라미네이트 필름은 내층, 중간층 및 외층의 3층 구조로 이루어진 아크릴계 공중합체 입자를 포함하고, 상기 내층은 아크릴레이트계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 내층 조성물로부터 중합된 내층 공중합체를 포함할 수 있고, 상기 중간층은 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 개시제 및 가교제를 포함하는 중간층 조성물로부터 중합된 중간층 공중합체를 포함할 수 있으며, 상기 외층은 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 사슬이동제 및 개시제를 포함하는 외층 조성물로부터 중합된 외층 공중합체를 포함한다.
- [0015] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 내층 조성물은 방향족 비닐계 단량체 및 메타크릴레이트계 단량체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 아크릴계 공중합체 입자는 총 중량에 대하여, 상기 내층이 20 내지 40중량%, 중간층 30 내지 50중량% 및 외층 30 내지 50중량%를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 내층 조성물은 아크릴레이트계 단량체 100중량%를 포함하거나, 아크릴레이트계 단량체 50 내지 90중량% 및 방향족 비닐계 단량체 또는 메타크릴레이트계 단량체 10 내지 50중량% 포함할 수 있고, 상기 중간층 조성물은 아크릴레이트계 단량체 10 내지 50중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 50 내지 90중량% 포함할 수 있으며, 상기 외층 조성물은 아크릴레이트계 단량체 10 내지 50중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 50 내지 90중량% 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 아크릴계 공중합체 입자는 평균입경이 10 내지 350nm일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 내층은 입자 중심으로부터 내층 외각까지의 평균거리가 50 내지 150nm이고, 상

기 중간층은 내층의 외각부터 중간층 외각까지의 평균거리가 30 내지 100nm이며, 상기 외층은 중간층 외각부터 최외각까지의 평균거리가 30 내지 100nm일 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 양태는 a) 내층, 중간층 및 외층의 3층 구조로 이루어진 아크릴계 공중합체 입자를 제조하는 단계 및 b) 상기 아크릴계 공중합체 입자를 용융 혼련하여 성형하는 단계를 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름의 제조방법이다.

[0021] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 a) 단계는 a-1) 아크릴레이트계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 내층 조성물을 유화 중합시켜 내층을 형성하는 단계, a-2) 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 개시제 및 가교제를 포함하는 중간층 조성물을 첨가하여 유화 중합시켜 상기 내층을 피복하는 중간층을 형성하는 단계 및 a-3) 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 사슬이동제 및 개시제를 포함하는 외층 조성물을 첨가하여 유화 중합시켜 상기 중간층을 피복하는 외층을 형성하여 3층 구조의 아크릴계 공중합체 입자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 내층 조성물은 방향족 비닐계 단량체 및 메타크릴레이트계 단량체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 더 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 b) 단계에서 성형은 용융 유연법, T-다이(die)법 및 캘린더법에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 방법으로 수행하는 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 또 다른 양태는 상술한 아크릴계 라미네이트 필름을 포함하여 제조된 데코 시트이다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 일 양태에 따른 아크릴계 라미네이트 필름은 높은 광투과도 및 낮은 헤이즈 등의 우수한 광학특성을 갖는다는 장점이 있다.

[0026] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 아크릴계 라미네이트 필름은 굴곡응력에 따른 백화현상을 억제할 수 있고, 유연성이 우수하여 데코 시트로 적용가능하다는 장점이 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 아크릴계 라미네이트 필름은 3층 구조의 아크릴계 공중합체 입자를 단독사용하여 추가 수지와 혼합 공정에 의한 백화현상을 방지할 수 있고, 현저히 향상된 광학특성 및 표면평활성을 가질 수 있다는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 아크릴계 라미네이트 필름, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 데코 시트에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 참조일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현 될 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] 본 발명에서 공중합체라 함은, 본 발명에서 단량체로 언급된 요소가 중합되어 공중합체 수지 내에서 반복 단위로 포함되는 것을 의미하며, 본 발명에서 상기 공중합체는 블록 공중합체 또는 랜덤 공중합체일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 아크릴계 라미네이트 필름, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 데코 시트에 관한 것이다.

[0032] 본 발명을 구체적으로 설명하면, 다음과 같다.

[0033] 본 발명에 따른 아크릴계 라미네이트 필름은 내층, 중간층 및 외층의 3층 구조로 이루어진 아크릴계 공중합체 입자를 포함하고, 상기 내층은 아크릴레이트계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 내층 조성물로부터 중합된 내층 공중합체를 포함할 수 있고, 상기 중간층은 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 개시제 및 가교제를 포함하는 중간층 조성물로부터 중합된 중간층 공중합체를 포함할 수 있으며, 상기 외층은 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 사슬이동제 및 개시제를 포함하는 외층 조성물로부터 중합된 외층 공중합체를 포함한다.

- [0034] 본 발명에 따른 아크릴계 라미네이트 필름은 3층 구조의 아크릴계 공중합체 입자를 포함함으로써, 광투과율 및 탁도(Haze) 등의 광학 특성 및 표면평활성을 현저히 향상시킬 수 있다. 또한, 추가적으로 수지를 필요로 하지 않고, 3층 구조의 아크릴계 공중합체 입자만을 사용함으로써, 혼합공정 중에 발생하는 백화현상을 방지할 수 있어 더욱 굴곡에 의한 백화성에 안정적이다. 또한, 장기간 사용하더라도 광학 특성의 저감율이 현저히 낮아서 장기안정성을 가질 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 상기 아크릴계 공중합체 입자는 내층, 중간층 및 외층으로 이루어진 3층 구조를 갖는다.
- [0036] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 내층은 아크릴계 공중합체 입자의 중심부에 위치한 층으로, 아크릴레이트계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 내층 조성물로부터 중합된 내층 공중합체를 포함하여 형성될 수 있다. 바람직하게는 상기 내층 조성물은 방향족 비닐계 단량체 및 메타크릴레이트계 단량체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아크릴레이트계 단량체는 바람직하게는 C1-C10알킬 아크릴레이트 일 수 있으며, 예를 들어, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 양태에 따라, 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.
- [0039] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 메타크릴레이트계 단량체는 바람직하게는 C1-C10알킬 메타크릴레이트 일 수 있으며, 예를 들어, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트 및 2-에틸헥실메타크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 가교제는 1,2-에탄디올디메타크릴레이트, 1,2-에탄디올디아크릴레이트, 1,3-프로판디올디메타크릴레이트, 1,3-프로판디올디아크릴레이트, 1,4-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, 폴리부틸렌글리콜디아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트 및 알릴아크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 내층 공중합체는 단량체로서 상기 아크릴레이트계 단량체를 단독으로 포함하거나, 아크릴레이트계 단량체에 방향족 비닐계 단량체 및 메타크릴레이트계 단량체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 함께 포함하여 중합될 수 있다. 이와 별도로 가교제를 더 포함함으로써, 가교된 아크릴계 공중합체 입자가 제조되는 것이다.
- [0042] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 내층 조성물은 단량체 총 중량에 대하여, 아크릴레이트계 단량체 100중량%로 포함하여 제조된 단독 중합체일 수 있다. 또한, 아크릴레이트계 단량체 50 내지 90중량% 및 방향족 비닐계 단량체 또는 메타크릴레이트계 단량체 10 내지 50중량% 인 단량체 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는 아크릴레이트계 단량체 70 내지 90중량% 및 방향족 비닐계 단량체 또는 메타크릴레이트계 단량체 10 내지 30중량%인 단량체 혼합물을 포함할 수 있다. 상기와 같은 함량으로 포함할 경우, 안정적으로 입자 형태를 잡아주면서 광학특성이 향상될 뿐만 아니라 중간층과의 계면 결합성이 더욱 향상되어 장기 안정성 및 내충격성을 가질 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 가교제는 상기 단량체 혼합물 100중량부에 대하여 0.1 내지 10중량부 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 단량체 혼합물 100중량부에 대하여 0.5 내지 5중량부 포함할 수 있다. 상기와 같은 함량으로 가교제를 포함할 경우 내층이 무너지지 않도록 단량체들과 가교결합되어 광학 특성 저하없이 우수한 광학 특성을 제공하고, 굴곡 등의 외력이 가해지더라도 백화현상을 방지할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 개시제는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 구체적인 예를 들어, 칼륨퍼설페이트, 나트륨퍼설페이트, 리튬퍼설페이트 및 황산철 등에서 선택되는 설페이트류, 2,2'-아조-비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조-비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 및 1-t-부틸-아조시아노시클로헥산 등에서 선택되는 아조류, t-

부틸 하이드로퍼옥사이드 및 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 퍼에스테르 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.

- [0045] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 개시제는 상기 단량체 혼합물 100중량부에 대하여, 0.01 내지 10중량부, 바람직하게는 0.01 내지 5중량부 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 내층은 아크릴계 공중합체 입자 총 중량에 대하여, 20 내지 40중량% 포함할 수 있고, 바람직하게는 25 내지 35중량% 포함할 수 있다. 상기와 같은 내층이 형성된 3층 구조의 입자를 제공할 경우, 내층격성이 우수하고, 굴곡 등의 외력이 가해져도 백화현상 및 이물이 적어 바람직하다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 내층은 내층격성 향상을 위하여 그래프트제를 더 포함할 수 있으며, 상기 그래프트제는 구체적인 예를 들어, 알릴(메타)아크릴레이트 또는 디알릴말레이트 등 반응성이 서로 다른 이중결합을 지닌 단량체 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 그래프트제는 내층 조성물의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여, 0.1 내지 10중량부 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 중간층은 내층을 피복하는 층으로, 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 개시제 및 가교제를 포함하는 중간층 조성물로부터 중합된 중간층 공중합체를 포함하여 형성될 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 중간층 조성물의 상기 아크릴레이트계 단량체, 가교제 및 개시제는 종류 및 함량은 상술한 바와 같다. 실시할 때, 종류 및 함량은 동일 또는 상이하게 사용할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 메타크릴레이트계 단량체는 바람직하게는 C1-C10알킬 메타크릴레이트 일 수 있으며, 예를 들어, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트 및 2-에틸헥실메타크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 중간층 조성물은 단량체 총 중량에 대하여, 아크릴레이트계 단량체 10 내지 50중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 50 내지 90중량% 포함할 수 있다. 바람직하게는 아크릴레이트계 단량체 10 내지 30중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 70 내지 90중량% 포함할 수 있다. 상기와 같은 함량으로 포함할 경우, 내층과 외층과의 결합력이 우수하고, 이와 같이 3층 구조로 형성됨으로써 백화현상을 방지할 수 있고, 장기간 사용하더라도 광학 특성의 저감율이 현저히 낮아서 장기안정성을 가질 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 중간층은 아크릴계 공중합체 입자 총 중량에 대하여, 30 내지 50중량% 포함할 수 있고, 바람직하게는 30 내지 45중량% 포함할 수 있다. 상기와 같은 중간층 이 형성된 3층 구조의 입자를 제공할 경우, 필름의 광학 특성 및 내후성이 향상되어 장기간 사용하더라도 안정적인 광학 특성을 구현할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 중간층은 내층격성 향상을 위하여 그래프트제를 더 포함할 수 있으며, 상술한 그래프트제와 종류는 같으며, 내층과 동일 또는 상이한 물질을 포함할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 외층은 중간층을 피복하는 층으로, 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 사슬이동제 및 개시제를 포함하는 외층 조성물로부터 중합된 외층 공중합체 포함하여 형성될 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 외층의 상기 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체 및 개시제는 종류 및 함량은 상술한 바와 같다. 실시할 때, 종류 및 함량은 동일 또는 상이하게 사용할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 외층은 가교제를 포함하지 않고 중합되어 3층 구조를 형성하고, 성형 시 추가 수지 없이도 우수한 광학 특성 및 표면광활성을 갖고, 백화현상이 억제된 필름을 제공할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 외층 조성물은 단량체 총 중량에 대하여, 아크릴레이트계 단량체 10 내지 50중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 50 내지 90중량% 포함할 수 있다. 바람직하게는 아크릴레이트계 단량체 10 내지 30중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 70 내지 90중량% 포함할 수 있다. 상기와 같은 함량으로 포함함으로써, 중간층과의 결합력이 우수하고, 3층 구조의 최외각으로 형성됨으로써 백화현상을 방지할 수 있고, 장기간 사용

하더라도 광학 특성의 저감율이 현저히 낮아서 장기안정성을 가질 수 있다.

- [0058] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 사슬이동체는 본 발명에서 목적으로 하는 분자량 조절로 충분한 유동성을 확보하기 위하여 포함할 수 있으며, 구체적인 예를 들어, 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 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 사슬이동체는 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.001 내지 0.5 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 0.3 중량부로 포함될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 외층은 아크릴계 공중합체 입자 총 중량에 대하여, 30 내지 50중량%, 바람직하게는 30 내지 45중량% 포함할 수 있다. 상기와 같은 외층이 형성된 3층 구조의 입자를 제공할 경우, 표면평활성이 우수하여 두께편차가 적은 필름을 제공할 수 있다.
- [0060] 본 발명에 따른 아크릴 라미네이트계 필름은 상술한 바와 같은 내층, 중간층 및 외층을 모두 포함하는 아크릴계 공중합체 입자로부터 제조됨으로써, 광투과율 및 탁도(Haze) 등의 광학 특성, 내층격성 및 표면평활성을 현저히 향상시킬 수 있다. 또한, 추가적으로 수지를 필요로 하지 않고, 아크릴계 공중합체 입자만을 사용함으로써, 혼합공정 중에 발생하는 백화현상을 방지할 수 있어 굴곡에 의한 백화성에 더욱 안정적으로 제공할 수 있다. 또한, 장기간 사용하더라도 광학 특성의 저감율이 현저히 낮아서 장기안정성 및 내구성을 가질 수 있다.
- [0061] 이는 상술한 3층 구조의 아크릴계 공중합체 입자로부터 발현할 수 있는 효과이다.
- [0062] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아크릴계 공중합체 입자는 평균입경이 10 내지 350nm일 수 있다. 바람직하게는 평균입경이 100 내지 300nm일 수 있고, 더 바람직하게는 입자는 평균입경이 100 내지 250nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기와 같은 평균입경을 갖는 아크릴계 공중합체 입자로부터 필름을 제조할 경우, 아크릴계 라미네이트 필름의 박막화가 가능하고, 이에 따른 탁도 증가도 방지되어 외관이 우수한 박막 필름을 제공할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아크릴계 공중합체 입자의 내층은 입자 중심으로부터 내층 외각까지의 평균거리가 50 내지 150nm일 수 있고, 바람직하게는 평균거리가 50 내지 120nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아크릴계 공중합체 입자의 중간층은 내층 외각부터 중간층 외각까지의 평균거리가 50 내지 150nm일 수 있고, 바람직하게는 평균거리가 50 내지 120nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아크릴계 공중합체 입자의 외층은 중간층 외각부터 최외각까지의 평균거리가 50 내지 150nm일 수 있고, 바람직하게는 평균거리가 50 내지 120nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 상기와 같은 거리를 갖도록 제조된 아크릴계 공중합체 입자는 더욱 우수한 광학 특성을 가질뿐만 아니라 굴곡에 의한 백화현상을 현저히 저감시킬 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아크릴계 라미네이트계 필름은 10 내지 300 μ m 두께로 제조될 수 있다. 바람직하게는 50 내지 250 μ m일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아크릴계 라미네이트계 필름은 광투과율이 85%이상, 바람직하게는 90%이상, 더 바람직하게는 92%이상, 가장 바람직하게는 95%이상일 수 있다. 구체적으로는 상기 라미네이트계 필름은 UV 5,000이상 노출되는 가혹한 환경에 노출된 후에 측정된 광투과율은 초기 광투과율에 대하여 저감율이 20%이하, 바람직하게는 15%이하, 더 바람직하게는 10%이하의 낮은 저감율을 가질 수 있다. 이와 같이 본 발명에 따른 3층 구조의 아크릴계 공중합체 입자를 제공함으로써, 장시간동안 사용하더라도 광학 특성의 낮은 저감율로 장기안정성 및 내후성이 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [0069] 또한, 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아크릴계 라미네이트 필름은 두께 편차가 5%이하, 바람직하게는 3%이하, 더 바람직하게는 2%이하인 물성을 만족할 수 있다. 즉, 두께가 60 μ m인 필름을 예로 들면, 필름의 전폭에 대하여 임의의 지점에서 두께를 측정하였을 때 오차 범위가 5% 이내임을 의미한다.
- [0070] 또한, 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아크릴계 라미네이트 필름은 탁도가 2%이하이며, 이물이 적고, 백화현상이 발생되지 않아 광학필름 또는 데코 시트로 사용하기에 우수한 물성을 나타낸다. 바람직하게는 탁도가 2 % 이

하, 구체적으로 1% 이하, 더욱 구체적으로 0.5 % 이하, 더 바람직하게는 0.3%이하일 수 있다. 이물의 개수가 1M 당 0.3개 이하, 바람직하게는 0.2개 이하, 더욱 구체적으로 0 내지 0.3개, 바람직하게는 0.001 내지 0.2개인 물성을 만족할 수 있다.

- [0071] 본 발명의 또 다른 양태는 a) 내층, 중간층 및 외층의 3층 구조로 이루어진 아크릴계 공중합체 입자를 제조하는 단계 및 b) 상기 아크릴계 공중합체 입자를 용융 혼련하여 성형하는 단계를 포함하는 아크릴계 라미네이트 필름의 제조방법이다.
- [0072] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아크릴계 라미네이트 필름은 3층 구조의 아크릴계 공중합체 입자만을 수지로 사용하여 용융 혼련하여 성형함으로써, 우수한 광학특성 및 내충격성을 제공하면서 탁도 및 백화현상을 현저히 저감시킬 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 a) 단계는 a-1) 아크릴레이트계 단량체, 가교제 및 개시제를 포함하는 내층 조성물을 유화 중합시켜 내층을 형성하는 단계, a-2) 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 개시제 및 가교제를 포함하는 중간층 조성물을 첨가하여 유화 중합시켜 상기 내층을 피복하는 중간층을 형성하는 단계 및 a-3) 아크릴레이트계 단량체, 메타크릴레이트계 단량체, 사슬이동제 및 개시제를 포함하는 외층 조성물을 첨가하여 유화 중합시켜 상기 중간층을 피복하는 외층을 형성하여 3층 구조의 아크릴계 공중합체 입자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 내층 조성물은 방향족 비닐계 단량체 및 메타크릴레이트계 단량체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0075] 구체적으로는 상기 내층, 중간층 및 외층 형성을 위한 유화중합은 통상적인 방법을 통하여 제조될 수 있으며, 상기 a-1)단계는 질소분위기하에 내층 조성물 및 유화제를 포함하여 유화 중합시켜 상기 내층을 형성할 수 있다.
- [0076] 상기 내층을 피복하기 위하여 a-2)단계는 질소분위기하에 중간층 조성물 및 유화제를 포함하여 유화 중합시켜 상기 중간층을 형성할 수 있다.
- [0077] 상기 중간층을 피복하기 위하여 상기 a-3)단계는 질소분위기하에 외층 조성물 및 유화제를 포함하여 유화 중합시켜 상기 외층을 형성한 후 응집, 탈수 및 건조할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 유화제는 C4-C30의 알칼리성 알킬인산염 및 나트륨 도데실설페이트 및 나트륨 도데실벤젠설페이트 등의 알킬설페이트염 등의 음이온계 유화제가 사용가능하나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유화제는 각각의 조성물 내의 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0079] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 b)단계에서 아크릴계 공중합체 입자 외에 충전제, 보강제, 착색제, 활제, 안정제, 산화방지제, 내열제 및 자외선 안정제 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 더 포함하여 용융 혼련할 수 있다. 특히, 내후성을 부여하기 위해 자외선 흡수제를 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 자외선 흡수제의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니나, 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 방향족 벤조에이트계 화합물, 옥살산 아닐리드계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물 및 힌더드아민계 화합물 등에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 자외선 흡수제를 사용함으로써 태양광선 중 선택적으로 자외선을 흡수하여 자외선으로부터 재료가 분해되는 것을 방지해 주는 역할을 한다.
- [0080] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 b)단계에서 성형은 용융 유연법, T-다이(die)법 및 캘린더법 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 방법으로 수행하는 것일 수 있다. 바람직하게는 낮은 탁도 및 표면평활성을 가지기 위하여 T-다이(die)법으로 수행할 수 있다.
- [0081] 상기 아크릴계 라미네이트 필름은 우수한 광학 특성 및 표면평활성을 가지고, 백화현상이 거의 발생되지 않고, 장기적으로 사용하더라도 물성저하 없는 우수한 특성을 가짐으로써 창호, 도어(door), 가구 및 싱크대 등의 실내외 환경을 꾸밀 수 있는 데코 시트로 제공될 수 있다.
- [0082] 상기와 같이 데코 시트로 제공될 경우, 장기적으로 사용가능하면서 장식 무늬 등을 더욱 명확하고, 뚜렷하게 보이도록 제공할 수 있어 더욱 좋다.
- [0083] 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.

- [0084] 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.
- [0085] 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0087] [물성측정방법]
- [0088] 1. 광투과율(%) 및 탁도(Haze)
- [0089] ASTM D1003 방법에 의거하여 Hazemeter로 측정하였다.
- [0090] 2. 신율(Tensile elongation) 및 인장강도(Tensile strength)
- [0091] 만능시험기 (UTM, Zwick)를 이용하여 ASTM D638 시험법에 의거 측정하였다.
- [0092] 시편은 폭 10mm로 제작하여 인장속도 50 mm/min으로 기계방향(MD, machine direction) 및 기계수직방향(TD, transverse direction)측정하였다.
- [0093] 3. 연필경도
- [0094] ASTM D3363에 따라 1kg 하중에서 측정하였다.
- [0095] 4. 응력백화
- [0096] 필름을 상온에서 180도 접어 구부리고 백화상태를 관찰하여 하기와 같이 구분하였다.
- [0097] ○ : 백화가 현저함.
- [0098] △ : 백화가 조금 발생됨.
- [0099] X : 백화가 발생되지 않음.
- [0100] 5. 이물 검사
- [0101] 먼지 같은 이물을 포함하여 미용용의 흑점, 백점 등을 검출하였으며, 필름 제조 후 주행 중인 필름을 넥스트아사리의 필름 검사 장치를 이용하여 측정하였다. 필름의 길이방향 1M 당 이물의 개수로 표현하며, 10M 주행 중 이물이 1개 발생한 경우 0.1개/1M로 표시하였다.
- [0102] 6. 두께 평활도
- [0103] 필름 전폭에 걸쳐 50mm 간격으로 필름 두께를 측정하고, 다음 식에 의해 계산하였다.
- [0104]
$$\text{두께 편차(\%)} = (\text{두께의 최대 값} - \text{두께의 최소 값}) / \text{두께의 최소 값} \times 100$$
- [0106] [실시예 1]
- [0107] 1단계로 내층을 형성하기 위하여 교반기 부착 5L 반응기에 이온교환수 250g, 황산 제1 철 0.002g, EDTA·2Na염 0.008g, 포름알데히드술폰실산나트륨 0.2g 및 나트륨 도데실설페이트 2g을 교반기 부착 반응기에 주입하고 질소 치환 후, 65℃까지 승온하였다.
- [0108] 승온 후 부틸아크릴레이트 35g, 스티렌 5g, 그래프트제로 알릴메타크릴레이트 0.3g, 가교제로 1,3-부탄디올디메타크릴레이트 1 g, 유화제인 폴리옥시에틸렌알킬에테르포스페이트 나트륨 0.2g, 개시제인 큐멘하이드로퍼옥시드 0.5 g을 혼합한 혼합용액을 2시간 동안 적가한 후 1시간 동안 80 ℃에서, 200 rpm으로 교반하면서 유화 중합하였다. 이 때 수득된 1차 입자의 평균 입자 크기는 73nm이었다.
- [0109] 2단계로 중간층을 형성하기 위하여 상기 1차 입자에 이어서 포름알데하이드술폰실산나트륨0.1 g을 증류수 20g에 녹여 반응기내에 추가 첨가하였다. 이 후, 부틸아크릴레이트 9 g, 메틸메타크릴레이트 51 g, 알릴 메타크릴레이트0.3g, 가교제로 1,3-부탄디올디메타크릴레이트 1 g, 큐멘하이드로퍼옥시드0.05g, 도데실메르캅탄 0.04g을 혼합한 혼합용액을 2시간에 걸쳐 적가한 후 2시간 동안 80 ℃에서 500 rpm으로 교반하면서 유화 중합하였다. 이 때 2차 입자의 평균 입자 크기는 165nm이었다.
- [0110] 3단계로 외층을 형성하기 위하여 온도를 80 ℃로 유지한 상태에서 포름알데하이드술폰실산나트륨 0.1 g를 첨가한 후, 메틸메타크릴레이트 51g, 메틸아크릴레이트 9g, 노말옥틸메르캅탄1 g, 터셔리부틸퍼옥사이드0.5 g을 혼합한 혼합용액을 2시간에 걸쳐 적가한 후 80 ℃에서 1시간동안 중합하였다. 이때 수득된 아크릴계 공중합체 입

자의 평균 입자 크기는 257nm이었다.

- [0111] 상기 아크릴계 공중합체 입자를 응집하기 위하여 고형분 입자 100중량부에 대하여 0.02중량부의 아세트산칼슘을 투입하여 70℃에서 응집하고, 얻어진 입자 파우더를 클로로포름에서 탈수 후 80℃에서 건조하여 수득하였다.
- [0112] 상기 아크릴계 공중합체 입자 100 중량부에 대하여 자외선 흡수제로 티누빈 234 1.5중량부를 혼합하여 T-다이(die) 압출기로 260℃에서 압출 성형하여 70 μ m의 아크릴계 라미네이트 필름을 제조하였다.
- [0113] [실시예 2]
- [0114] 상기 실시예 1에서 1차 입자의 평균 크기를 171nm, 2차 입자의 평균 크기를 222nm, 최종 아크릴계 공중합체 입자의 평균 입자 크기를 262nm가 되도록 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0115] [실시예 3]
- [0116] 상기 실시예 1에서 1차 입자의 평균 크기를 45nm, 2차 입자의 평균 크기를 140nm, 최종 아크릴계 공중합체 입자의 평균 입자 크기를 239nm가 되도록 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0117] [실시예 4]
- [0118] 상기 실시예 1에서 중간층 조성물을 부틸아크릴레이트 51g, 메틸메타크릴레이트 9g으로 포함하여 아크릴계 공중합체 입자를 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0119] [실시예 5]
- [0120] 상기 실시예 1에서 외층 조성물을 메틸메타크릴레이트 9g, 메틸아크릴레이트 51g으로 포함하여 아크릴계 공중합체 입자를 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0121] [비교예 1]
- [0122] 상기 실시예 1에서 2단계를 거치지 않고, 1단계 및 3단계를 수행하여 2층 구조의 아크릴계 공중합체 입자를 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0123] [비교예 2]
- [0124] 상기 실시예 1에서 3단계를 거치지 않고, 1단계 및 2단계를 수행하여 2층 구조의 아크릴계 공중합체 입자를 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0125] 제조된 아크릴계 공중합체 입자 40중량%와 폴리메틸메타크릴레이트 60중량%를 혼합한 후, 혼합물 100중량부에 대하여, 자외선 흡수제로 티누빈 234 1.5중량부를 혼합하여 T-다이(die) 압출기로 260℃에서 압출 성형하여 72 μ m의 아크릴계라미네이트 필름을 제조하였다.
- [0126] [비교예 3]
- [0127] 상기 실시예 1에서 내층 조성물의 부틸아크릴레이트를 대신하여 부틸메타크릴레이트 단량체로 사용하여 아크릴계 공중합체 입자를 제조한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

표 1

[0129]	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
광투과율 (%)	93	91	92	90	91	91	90	91
탁도(Haze, %)	0.30	0.50	0.30	0.40	0.45	0.50	0.80	0.60
신율 (%)	MD	125	115	110	120	115	105	105
	TD	120	110	85	115	90	77	82
인장강도 (MPa)	MD	330	276	340	300	310	150	270
	TD	328	251	335	288	291	145	245
연필경도	H	HB	H	B	B	H	HB	H
응력백화	X	△	X	△	△	X	○	○
이물검사	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.2	0.5	0.6
두께 평활도(%)	1	3	2	4	3	6	8	5

- [0130] 상기 표 1에 나타난 바와 같이 실시예로 제조된 아크릴계 라미네이트 필름은 필름은 우수한 광학 특성 및 표면 평활성을 가지고, 백화현상 및 이물이 거의 발생되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 추가적으로 수지를 필요로 하지 않고, 장기간 사용하더라도 광학 특성의 저감율이 현저히 낮아서 장기안정성 및 내구성을 가질 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1 내지 3을 대비하였을 때, 상기 아크릴계 공중합체 입자의 내층이 20 내지 40중량%, 중간층 30 내지 50중량% 및 외층 30 내지 50중량%를 만족할 때, 더욱 좋게는 내층이 25 내지 35중량%, 중간층 30 내지 45중량% 및 외층 30 내지 45중량%를 만족할 때, 더욱 우수한 물성을 구현하며, 백화현상 및 이물 발생을 억제할 수 있고, 표면 평활도가 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0131] 또한, 실시예 1, 4 및 5를 대비하였을 때, 중간층 및 외층의 조성물 내의 단량체 함량이 아크릴레이트계 단량체 10 내지 50중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 50 내지 90중량% 만족할 때, 더욱 좋게는 아크릴레이트계 단량체 10 내지 30중량% 및 메타크릴레이트계 단량체 70 내지 90중량% 만족할 때, 백화현상 및 이물 발생, 표면 평활도 향상뿐만 아니라 인장강도, 신율 및 연필강도가 현저히 향상되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0132] 또한, 비교예 1과 같이 중간층을 포함하지 않는 2층 구조의 아크릴계 공중합체 입자를 포함하여 필름을 제조할 경우, 실시예 1 대비 낮은 물성을 구현하고, 특히 표면 평활도가 현저히 낮은 것을 확인할 수 있었다.
- [0133] 또한, 비교예 2와 같이 외층을 포함하지 않는 2층 구조의 아크릴계 공중합체를 포함하여 필름을 제조할 경우, 단독으로 필름 제조에 어려움이 있어 추가적인 수지를 포함하는 것이 필수불가결하였다. 더욱이, 추가 수지가 포함됨으로써, 백화현상이 급격히 증가하고, 이물이 발생하며, 표면 평활도가 좋지 않은 것을 확인할 수 있었다.
- [0134] 또한, 비교예 3과 같이 내층내 아크릴레이트계 단량체가 아닌 메타크릴레이트계 단량체를 포함하여 아크릴계 공중합체 입자를 제조함으로써, 물성이 저감되는 것은 물론 백화현상이 현저히 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0135] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 아크릴계 라미네이트 필름, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 데코 시트가 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.
- [0136] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위 뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.