



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0068937
(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 220/14 (2006.01) C08F 220/24 (2006.01)
C08F 220/36 (2006.01) C08F 230/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 220/14 (2013.01)
C08F 220/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0155065

(22) 출원일자 2023년11월10일

심사청구일자 2023년11월10일

(71) 출원인

광주과학기술원

광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

강홍규

광주광역시 북구 첨단과기로 123 광주과학기술원
차세대에너지연구소

김상조

광주광역시 북구 첨단과기로 123 광주과학기술원
차세대에너지연구소

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이상

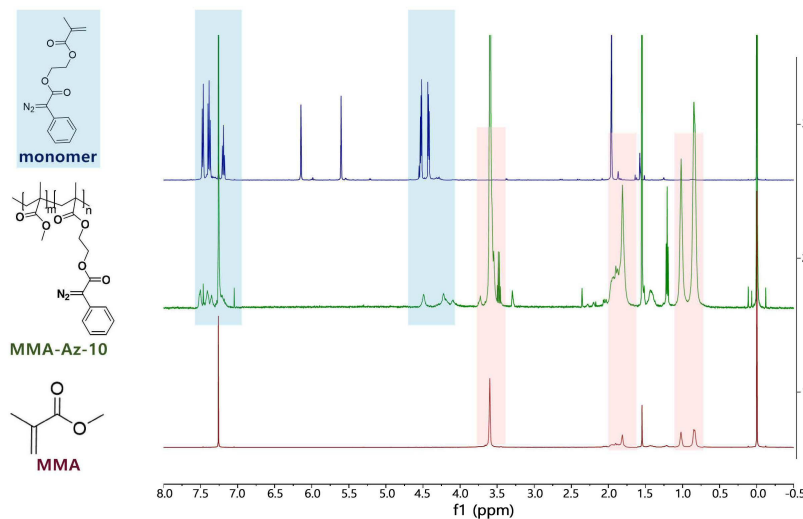
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 내스크래치성 및 내오염성이 개선된 폴리메틸메타크릴레이트 필름

(57) 요약

내스크래치성 및 내오염성이 개선된 폴리메틸메타크릴레이트 필름 및 이의 제조방법을 제공한다. 상기 폴리메틸메타크릴레이트 필름은 가교가능 고분자 및 기능성 작용기를 포함하는 가교가능 기능성 첨가제를 포함하는 필름으로, 상기 기능성 작용기에 의해 내스크래치성 및 내오염성이 개선되면서도 상기 가교가능 고분자에 의해 헤이즈를 방지하여 투과도 및 투명도가 우수한 필름일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 220/365 (2022.08)

C08F 230/085 (2022.08)

C08J 5/18 (2021.05)

C08J 2333/12 (2013.01)

C08J 2433/14 (2013.01)

(72) 발명자

우한영

서울특별시 강남구 선릉로 69길 19, 107-2003

손재훈

서울특별시 성북구 안암로 47, 503호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711189398

과제번호 2021M3H4A3A02086779

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 공백품목

연구과제명 자동차 디스플레이 커버 윈도우용 고내구성, 고충격, 내스크래치성, 고시인성 유/무

기 하이브리드 소재 및 공정기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 광주과학기술원

연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

메타크릴레이트계 화합물인 제1 단량체;

디아조기를 포함하는 화합물인 제2 단량체; 및

기능성 첨가제인 제3 단량체;를 포함하고,

상기 제2 단량체에 의해 상기 제1 단량체 및 상기 제3 단량체가 가교된 공중합체인, 가교가능 기능성 첨가제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 단량체는 메틸 메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA), 에틸 메타크릴레이트(Ethyl methacrylate, EMA), 부틸 메타크릴레이트(Butyl methacrylate, n-BMA), 아이소부틸 메타크릴레이트(isobutyl methacrylate, i-BMA), 알릴 메타크릴레이트(Allyl methacrylate, AMA), 페닐 메타크릴레이트(Phenyl methacrylate, PMA) 및 에톡시에틸 메타크릴레이트(Ethoxyethyl methacrylate, ETMA)로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 메타크릴레이트계 화합물인, 가교가능 기능성 첨가제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 단량체는 2-(2-디아조-2-페닐아세톡시)에틸 메타크릴레이트(2-(2-Diazo-2-phenylacetoxy)ethyl Methacrylate, PEDAz) 및 4-아자이도-2,3,5,6-테트라플루오로벤젠 메타크릴레이트(4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzyl methacrylate, ABMA)인, 가교가능 기능성 첨가제.

청구항 4

제1항에 있어서,

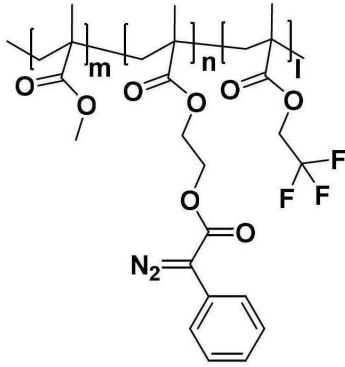
상기 제3 단량체는 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-Trifluoroethyl methacrylate, TFEMA), 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 메타크릴레이트(2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methacrylate), 2-(퍼플루오로부틸)에틸 메타크릴레이트(2-(Perfluorobutyl)ethyl methacrylate, PFBEMA), 2-(퍼플루오로헥실)에틸 메타크릴레이트(2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate, PFHEMA) 및 2-(퍼플루오로옥틸)에틸 메타크릴레이트(2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate, PFOEMA)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 플루오로 알킬 화합물 및 3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필 메타크릴레이트(3-Dimethoxy(methyl)silylpropyl methacrylate), 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate, TMOPMA), 3-(트리에톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(3-(Triethoxysilyl)propyl methacrylate, TESPMA) 및 디메틸실록산 메타크릴레이트(Dimethylsiloxane methacrylate)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 실록산계 화합물인, 가교가능 기능성 첨가제.

청구항 5

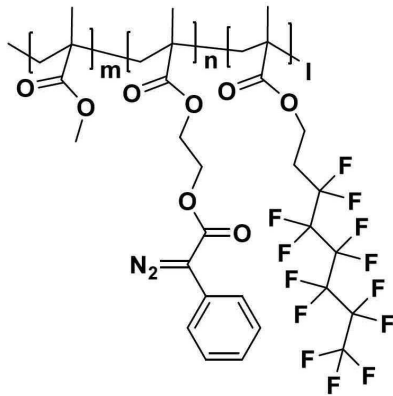
제1항에 있어서,

상기 가교가능 기능성 첨가제는 하기 화학식 1 내지 3 중 적어도 하나로 표시되는 가교가능 기능성 첨가제:

[화학식 1]

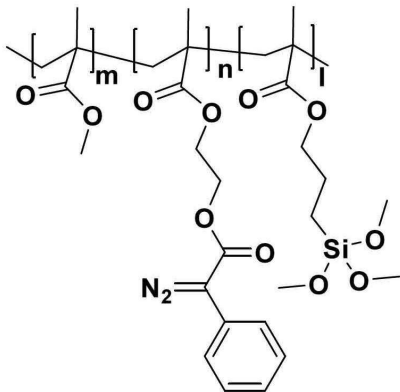


[화학식 2]



및

[화학식 3]



상기 식에서 $m + n + l$ 은 1이고, m 은 0.5 내지 0.9이며, n 은 0.05 내지 0.2이고, l 은 0.05 내지 0.3이다.

청구항 6

메타크릴레이트계 화합물인 제1 단량체, 디아조기를 포함하는 화합물인 제2 단량체 및 기능성 첨가제인 제3 단량체를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합용액을 공중합하여 가교가능 기능성 첨가제를 제조하는 단계;를 포함하는, 가교가능 기능성 첨가제의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 혼합용액의 공중합 후 물(Water), 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 아세톤(Acetone), 에테르(Ether), 클로로포름(Chloroform), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 이소프로필알코올(Isopropyl alcohol), 헥산

(Hexane), 벤젠(Bezene), 톨루엔(Toluene) 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 침전용매에 침전시키는 단계를 추가로 포함하는, 가교가능 기능성 첨가제의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 혼합용액은 제1 단량체, 제2 단량체 및 제3 단량체의 몰비가 30 : 1 : 4 내지 4 : 1 : 4 인, 가교가능 기능성 첨가제의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 제1 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트 및 에톡시에틸 메타크릴레이트로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 메타크릴레이트계 화합물이고, 상기 제2 단량체는 2-(2-디아조-2-페닐아세톡시)에틸 메타크릴레이트 및 4-아자이드-2,3,5,6-테트라플루오로벤제닐 메타크릴레이트인 디아조기를 포함하는 화합물이며, 상기 제3 단량체는 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로부틸)에틸 메타크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)에틸 메타크릴레이트 및 2-(퍼플루오로옥틸)에틸 메타크릴레이트로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 플루오로 알킬 화합물 및 3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필 메타크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트, 3-(트리에톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 및 디메틸실록산 메타크릴레이트로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 실록산계 화합물인, 가교가능 기능성 첨가제의 제조방법.

청구항 10

폴리메틸메타크릴레이트; 및

상기 폴리메틸메타크릴레이트와 가교되는 가교가능 기능성 첨가제;를 포함하고,

상기 가교가능 기능성 첨가제에 의해 경도가 증가하고 표면이 소수성을 가져 내스크래치성 및 내오염성이 개선되는, 폴리메틸메타크릴레이트 필름.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 가교가능 기능성 첨가제는

메타크릴레이트계 화합물인 제1 단량체;

디아조기를 포함하는 화합물인 제2 단량체; 및

기능성 첨가제인 제3 단량체;를 포함하고,

상기 제2 단량체에 의해 상기 제1 단량체 및 상기 제3 단량체가 가교된 공중합체인, 폴리메틸메타크릴레이트 필름.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 필름은 상기 가교가능 기능성 첨가제에 의해 상기 폴리메틸메타크릴레이트 및 기능성 첨가제인 제3 단량체의 상분리가 방지되어 투명성을 갖는 필름인, 폴리메틸메타크릴레이트 필름.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 제1 단량체는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트 및 에톡시에틸 메타크릴레이트로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 메타크릴레이트계 화합물이고, 상기 제2 단량체는 2-(2-디아조-2-페닐아세톡시)에틸 메타크릴레이트 및 4-

아자이드-2,3,5,6-테트라플루오로벤제닐 메타크릴레이트 (4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzyl methacrylate, ABMA)인 디아조기를 포함하는 화합물이며, 상기 제3 단량체는 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 메타크릴레이트, 2-(피플루오로부틸)에틸 메타크릴레이트, 2-(피플루오로헥실)에틸 메타크릴레이트 및 2-(피플루오로옥틸)에틸 메타크릴레이트로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 플루오로 알킬 화합물 및 3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필 메타크릴레이트, 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트, 3-(트리에톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 및 디메틸실록산 메타크릴레이트로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 실록산계 화합물인, 폴리메틸메타크릴레이트 필름.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 필름은 80 wt% 내지 99 wt%의 폴리메틸메타크릴레이트 및 1 wt% 내지 20 wt%의 가교가능 기능성 첨가제를 포함하는, 폴리메틸메타크릴레이트 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내스크래치성 및 내오염성이 개선된 폴리메틸메타크릴레이트 필름에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기능성 첨가제에 의해 내스크래치성 및 내오염성이 개선되면서도 투과도가 우수한 폴리메틸메타크릴레이트 필름, 이를 제조하기 위한 첨가제 및 첨가제의 제조방법 및 이를 이용한 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기·전자, 자동차, 의료 등 다양한 분야에서 널리 사용되는 고분자 소재는 물리적 또는 화학적 외부 자극에 의해 기존의 특성이 쉽게 상실될 수 있다. 특히 고분자 소재를 이용한 보호재의 경우 반복적인 외부 스트레스에 의해 특성이 쉽게 상실될 수 있고, 상실된 특성에 의해 스크래치 또는 오염이 발생하여 내구성 및 수명이 크게 단축될 수 있다.

[0003] 폴리메틸메타크릴레이트는 메틸메타크릴레이트의 합성중합체로서, 광학적 성질, 내후성, 표면 광택 및 투명성이 우수하여 유리의 대용품 및 고분자 광학 필름의 소재로 널리 사용되는 고분자 소재이다. 하지만 폴리메틸메타크릴레이트 필름은 다른 플라스틱 소재와 비교하여 내충격성이 낮아 용도가 제한된다. 이를 개선하기 위해 유연성 또는 기계적 물성을 증가할 수 있는 첨가제를 폴리메틸메타크릴레이트와 혼합 또는 중합하여 필름의 내충격성을 향상시키는 방안이 제시되었으나, 이를 상용화하기에는 강도가 부족하다는 문제가 있다.

[0004] 또한, 폴리메틸메타크릴레이트를 이용한 광학 필름은 상대적으로 친수성을 가져 표면에너지가 높고 내화학성이 약하다는 단점이 있고, 이로 인해 표면이 쉽게 오염될 수 있어 이를 개선하는 방안이 요구되고 있다. 폴리메틸메타크릴레이트를 이용한 광학 필름의 내오염성을 개선하는 대표적인 방법은 광학 필름의 표면을 코팅하는 것으로, 구체적으로 광학 필름의 표면이 소수성을 갖도록 표면 에너지가 낮은 불소나 규소를 포함하는 알킬 사슬을 코팅하는 것이다. 하지만 불소나 규소를 포함하는 알킬 사슬은 폴리메틸메타크릴레이트 필름 표면 전체에 균일하게 코팅이 되지 않아 쉽게 박리될 수 있고, 상분리가 발생하여 투과도가 감소한다는 단점이 있다.

[0005] 따라서, 내스크래치성 및 내오염성을 가지면서 폴리메틸메타크릴레이트 필름의 투과도를 유지할 수 있는 광학 필름이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상술한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 과제는 폴리메틸메타크릴레이트 필름의 내스크래치성 및 내오염성을 개선할 수 있는 첨가제를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 제2 과제는 상기 제1 과제의 내스크래치성 및 내오염성을 개선할 수 있는 첨가제의 제조방법을 제공

하는 것이다.

[0009] 본 발명의 제3 과제는 상기 제1 과제의 내스크래치성 및 내오염성을 개선할 수 있는 첨가제를 포함하는 폴리메틸메타크릴레이트 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 제1 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 메타크릴레이트계 화합물과 기능성 첨가제가 디아조기를 포함하는 화합물에 의해 가교된 공중합체인 가교가능 기능성 첨가제를 제공한다.

[0011] 상기 제2 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 메타크릴레이트계 화합물, 디아조기를 포함하는 화합물 및 기능성 첨가제를 공중합하여 가교가능 기능성 첨가제를 제조하는 방법을 제공한다.

[0012] 상기 제3 과제는 해결하기 위해 본 발명은, 폴리메틸메타크릴레이트 및 상기 제1 과제의 가교가능 기능성 첨가제를 포함하는 폴리메틸메타크릴레이트 필름을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 폴리메틸메타크릴레이트 필름은 가교가능 고분자 및 기능성 첨가제를 포함하는 가교가능 기능성 첨가제를 포함할 수 있다. 상기 가교가능 기능성 첨가제에 의해 상기 필름은 경도가 증가하고 표면이 소수성을 가져, 내스크래치성 및 내오염성이 개선될 수 있다. 또한, 상기 필름은 상기 가교성 기능 첨가제에 포함되는 상기 기능성 첨가제에 의해 발생할 수 있는 헤이즈 및 황색도를 방지하여 투과도가 우수한 필름을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 디아조기를 포함하는 화합물을 가교가능 고분자를 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 가교가능 고분자에 포함되는 디아조기를 포함하는 화합물의 함량에 의한 색상을 비교한 도이다.

도 3은 본 발명의 가교가능 고분자를 열중량분석기(Thermogravimetric analysis, TGA)로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 가교가능 기능성 첨가제를 TGA로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 가교가능 기능성 첨가제를 포함하는 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate), PMMA) 고분자 및 종래 PMMA 고분자를 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)로 분석한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 가교가능 기능성 첨가제 및 PMMA를 포함하는 필름의 투과도를 확인한 그래프 및 상기 필름의 헤이즈 및 황색도를 확인한 도이다.

도 7은 본 발명의 가교가능 기능성 첨가제 및 PMMA를 포함하는 필름의 물 접촉각을 비교 확인한 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시형태 및 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명의 실시형태는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시형태로 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수 있다.

[0017] 본 발명의 명세서 전체에서, 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.

[0018] 본 발명의 명세서 전체에서, "~(하는)단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0020] 실시예

[0021] 본 발명은 3 종류 이상의 단량체를 포함하는 가교가능 기능성 첨가제를 제공한다. 상기 가교가능 기능성 첨가제는 메타크릴레이트(Methacrylate)계 화합물인 제1 단량체, 디아조기(Diazo group)를 포함하는 화합물인 제2 단량체 및 기능성 첨가제인 제3 단량체를 포함하는 공중합체일 수 있다.

[0022] 상기 가교가능 기능성 첨가제는 제2 단량체에 의해 상기 제1 단량체 및 상기 제3 단량체가 가교된 공중합체일 수 있고, 구체적으로 상기 디아조기를 포함하는 화합물인 제2 단량체가 열가교 시약(Thermal crosslinking reagent)으로 작용하여 상기 메타크릴레이트계 화합물인 제1 단량체 및 상기 기능성 첨가제인 제3 단량체가 가교된 공중합체일 수 있다.

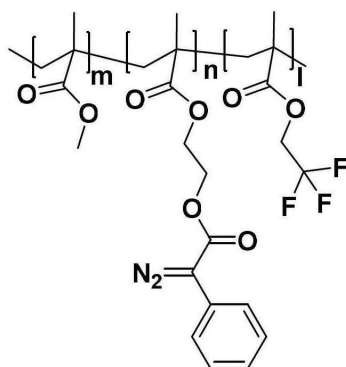
[0023] 상기 가교가능 기능성 첨가제의 제1 단량체인 메타크릴레이트계 화합물은 구체적으로 메틸 메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA), 에틸 메타크릴레이트(Ethyl methacrylate, EMA), 부틸 메타크릴레이트(Butyl methacrylate, n-BMA), 아이소부틸 메타크릴레이트(isobutyl methacrylate, i-BMA), 알릴 메타크릴레이트(Allyl methacrylate, AMA), 페닐 메타크릴레이트(Phenyl methacrylate, PMA) 및 에톡시에틸 메타크릴레이트(Ethoxyethyl methacrylate, ETMA)로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 메타크릴레이트계 화합물일 수 있고, 바람직하게는 MMA, EMA 및 PMA일 수 있다.

[0024] 상기 가교가능 기능성 첨가제의 제2 단량체인 디아조기를 포함하는 화합물은 구체적으로 2-(2-디아조-2-페닐아세톡시)에틸 메타크릴레이트(2-(2-Diazo-2-phenylacetoxy)ethyl Methacrylate, PEDAz) 및 4-아자이도-2,3,5,6-테트라플루오로벤질 메타크릴레이트(4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzyl methacrylate, ABMA)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 디아조기를 포함하는 화합물일 수 있고, 바람직하게는 PEDAz일 수 있다. 상기 제2 단량체는 상기 제1 단량체인 메타크릴레이트계 화합물 및 상기 제3 단량체인 기능성 첨가제의 상분리를 방지할 수 있고, 상기 상분리를 방지하여 헤이즈(Haze, 탁도)를 감소시킬 수 있다.

[0025] 상기 가교가능 기능성 첨가제의 제3 단량체인 기능성 첨가제는 플루오로 알킬 화합물 및 실록산계 화합물일 수 있다. 상기 플루오로 알킬 화합물은 구체적으로 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-Trifluoroethyl methacrylate, TFEMA), 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필 메타크릴레이트(2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methacrylate), 2-(퍼플루오로부틸)에틸 메타크릴레이트(2-(Perfluorobutyl)ethyl methacrylate, PFBEMA), 2-(퍼플루오로헥실)에틸 메타크릴레이트(2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate, PFHEMA) 및 2-(퍼플루오로옥틸)에틸 메타크릴레이트(2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate, PFOEMA)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 플루오로 알킬 화합물일 수 있고, 바람직하게는 TFEMA 및 PFHEMA일 수 있다. 상기 실록산계 화합물은 구체적으로 3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필 메타크릴레이트(3-Dimethoxy(methyl)silylpropyl methacrylate), 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate, TMOPMA), 3-(트리에톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(3-(Triethoxysilyl)propyl methacrylate, TESPMA) 및 디메틸실록산 메타크릴레이트(Dimethylsiloxane methacrylate)로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 실록산계 화합물일 수 있고, 바람직하게는 TMOPMA일 수 있다. 상기 제3 단량체인 기능성 첨가제는 표면에너지를 낮출 수 있고, 표면에 소수성(hydrophobicity)을 부여할 수 있다.

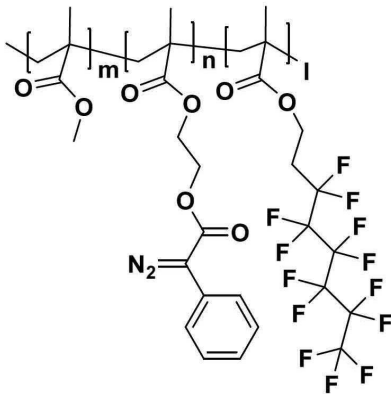
[0026] 상기 가교가능 기능성 첨가제는 하기 화학식 1 내지 화학식 3의 구조를 갖는 가교가능 기능성 첨가제일 수 있다:

[0027] [화학식 1]



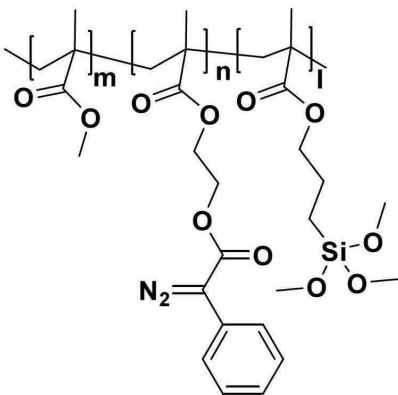
[0028]

[0029] [화학식 2]



[0030] 및

[0031] [화학식 3]



[0032]

[0033] 상기 식에서 m, n 및 l의 합은 1 일 수 있다. 상기 m은 0.5 내지 0.9 일 수 있고, 구체적으로 0.55 내지 0.8 일 수 있으며, 바람직하게는 0.6 내지 0.8 일 수 있다. 상기 n은 0.05 내지 0.2 일 수 있고, 구체적으로 0.1 내지 0.2 일 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 0.15 일 수 있다. 상기 l은 0.05 내지 0.3 일 수 있고, 구체적으로 0.1 내지 0.25 일 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 0.20 일 수 있다.

[0034] 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 3]에서 상기 n이 0.05 미만일 경우 상기 제1 단량체 및 제3 단량체의 가교되는 정도가 부족하여 가교기능 기능성 첨가제가 형성되지 않을 수 있고, 0.2 초과일 경우 상기 제1 단량체 및 제3 단량체가 과중합되어 가교가능 기능성 첨가제가 형성되지 않을 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명은 디아조기를 포함하는 화합물인 제2 단량체에 의해 메타크릴레이트계 화합물인 제1 단량체 및 기능성 첨가제인 제3 단량체가 가교된 공중합체인 가교가능 기능성 첨가제의 제조방법을 제공한다. 상기 가교가능 기능성 첨가제의 제조방법은 메타크릴레이트계 화합물인 제1 단량체, 디아조기를 포함하는 화합물인 제2 단량체 및 기능성 첨가제인 제3 단량체를 혼합하여 혼합용액을 제조한 후, 상기 혼합용액을 공중합하여 가교가능 기능성 첨가제를 제조할 수 있다.

[0037] 상기 가교가능 기능성 첨가제의 제조방법은 혼합용액을 공중합하여 제조한 가교가능 기능성 첨가제를 침전용매에 침전시키는 단계를 추가할 수 있다. 상기 침전용매는 극성용매일 수 있고, 구체적으로 물(Water), 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 아세톤(Acetone), 에테르(Ether), 클로로포름(Chloroform), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 이소프로필알코올(Isopropyl alcohol), 헥산(Hexane), 벤젠(Bezene), 톨루엔(Toluene) 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 극성 용매일 수 있으며, 바람직하게는 에테르 및 메탄올일 수 있다.

[0038] 상기 가교가능 기능성 첨가제의 제조방법에서 상기 혼합용액에 포함되는 제1 단량체, 제2 단량체 및 제3 단량체는 몰비가 30 : 1 : 4 내지 4 : 1 : 4 일 수 있고, 구체적으로 25 : 1 : 4 내지 4 : 1 : 4 일 수 있으며, 바람직하게는 25 : 1 : 4 내지 4 : 1 : 3 일 수 있다.

- [0039] 상기 가교가능 기능성 첨가제의 제조방법에서 상기 혼합용액은 50 wt% 내지 80 wt%의 상기 제1 단량체, 10 wt% 내지 30 wt%의 상기 제2 단량체 및 10 wt% 내지 30 wt%의 상기 제3 단량체를 혼합하여 제조할 수 있고, 구체적으로 60 wt% 내지 80 wt%의 상기 제1 단량체, 10 wt% 내지 30 wt%의 상기 제2 단량체 및 10 wt% 내지 30 wt%의 상기 제3 단량체를 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 제1 단량체가 50 wt% 미만일 경우 상기 제1 단량체에 상기 제2 단량체가 과중합되어 용해도의 부족으로 용액공정에 사용이 어려울 수 있고, 80 wt% 초과일 경우 상기 제1 단량체가 과잉공급되어 비효율적일 수 있다. 상기 제2 단량체가 10 wt% 미만일 경우 상기 제1 단량체와 중합될 제2 단량체의 함량이 부족할 수 있고, 30 wt% 초과일 경우 상기 제1 단량체에 제2 단량체가 과중합되어 용해도의 부족으로 용액공정에 사용이 어려울 수 있다.
- [0040] 상기 가교가능 기능성 첨가제의 제조방법에서 상기 혼합용액의 공중합은 라디칼 개시제의 존재 하에 고온에서 자유 라디칼 공중합할 수 있다. 구체적으로 상기 혼합용액의 공중합은 70 °C 내지 140 °C의 온도에서 1 시간 내지 16 시간 동안 혼합하여 공중합할 수 있고, 구체적으로 75 °C 내지 135 °C의 온도에서 1 시간 내지 12 시간 동안 혼합하여 공중합할 수 있다.
- [0041] 상기 혼합용액의 용매는 부틸 아세테이트(Butyl acetate), 클로로포름, 아세톤, 메틸 에틸 케톤(Methyl ethyl ketone, MEK), 벤젠, 톨루엔, 자일렌(Xylene), N-메틸피롤리돈(N-Methylpyrrolidone), N,N-디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylformamide, DMF), N,N-디메틸아세트아마이드(N,N-Dimethylacetamide, DMAc), N,N-디에틸포름아미드(N,N-Diethyl formamide), N,N-디에틸 아세트아미드(N,N-Diethyl acetamide), 아니솔(Anisole) 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 용매일 수 있고, 구체적으로 클로로포름, 아세톤, 톨루엔 및 아니솔일 수 있다.
- [0042] 상기 제조방법에서 제1 단량체인 메타크릴레이트계 화합물의 종류, 제2 단량체인 디아조기를 포함하는 화합물의 종류, 제3 단량체인 기능성 첨가제의 종류, 가교가능 기능성 첨가제의 구조 등은 상기 가교가능 기능성 첨가제의 설명과 동일하므로 위의 내용을 원용한다.
- [0044] 또한, 본 발명은 폴리메틸메타크릴레이트 및 상기 폴리메틸메타크릴레이트와 가교되는 가교가능 기능성 첨가제를 포함하는 폴리메틸메타크릴레이트 필름을 제공한다. 상기 가교가능 기능성 첨가제는 메타크릴레이트계 화합물인 제1 단량체, 디아조기를 포함하는 화합물인 제2 단량체 및 기능성 첨가제인 제3 단량체를 포함하는 공중합체일 수 있다.
- [0045] 상기 폴리메틸메타크릴레이트 필름은 상기 가교가능 기능성 첨가제에 의해 표면 경도가 증가하여 내스크래치성이 개선될 수 있고, 표면이 소수성을 가져 내오염성이 개선될 수 있다.
- [0046] 상기 폴리메틸메타크릴레이트 필름은 상기 가교가능 기능성 첨가제에 의해 상기 폴리메틸메타크릴레이트 및 기능성 첨가제인 제3 단량체의 상분리가 방지되어 헤이즈가 감소할 수 있고, 감소한 헤이즈에 의해 투명성을 갖는 필름일 수 있다.
- [0047] 상기 폴리메틸메타크릴레이트 필름은 80 wt% 내지 99 wt%의 폴리메틸메타크릴레이트 및 1 wt% 내지 20 wt%의 가교가능 기능성 첨가제를 포함할 수 있고, 구체적으로 80 wt% 내지 95 wt%의 폴리메틸메타크릴레이트 및 5 wt% 내지 20 wt%의 가교가능 기능성 첨가제를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 85 wt% 내지 95 wt%의 폴리메틸메타크릴레이트 및 5 wt% 내지 15 wt%의 가교가능 기능성 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 폴리메틸메타크릴레이트 필름은 상기 폴리메틸메타크릴레이트 및 상기 폴리메틸메타크릴레이트와 가교되는 가교가능 기능성 첨가제를 용매에 녹여 제조한 고분자 용액을 핫프레스를 이용하여 필름화 할 수 있고, 구체적으로 상기 고분자 용액을 금형 몰드에 넣은 후 핫프레스로 고온 및 고압을 가하여 필름화할 수 있다.
- [0049] 상기 폴리메틸메타크릴레이트 필름에서 상기 필름에 포함되는 가교가능 기능성 첨가제에 포함되는 화합물의 종류 및 가교가능 기능성 첨가제의 구조 등은 상기 가교가능 기능성 첨가제의 설명과 동일하므로 위의 내용을 원용한다.
- [0051] 이하, 본 발명은 제조예, 실험예 및 비교예를 통해 상세히 설명될 수 있다.

- [0053] <제조예 1> 가교가능 고분자의 제조
- [0054] 톨루엔(Toluen) 용매에 1 g의 메틸메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA), 0.1 g 및 1 g의 2-(2-디아조-2-페닐아세톡시)에틸 메타크릴레이트(2-(2-Diazo-2-phenylacetoxy)ethyl Methacrylate, PEDAz)를 80 °C에서 12 시간 동안 혼합하여 PEDAz가 10 wt% 및 50 wt%인 가교 가능 첨가제 MMA-Az-10 및 MMA-Az-50을 제조하였다.
- [0056] <제조예 2> 가교가능 기능성 첨가제 제조
- [0057] <2-1> 플루오로 알킬을 포함하는 가교가능 기능성 첨가제의 제조
- [0058] 톨루엔(Toluen) 용매에 1 g의 메틸메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA), 0.1 g의 2-(2-디아조-2-페닐아세톡시)에틸 메타크릴레이트(2-(2-Diazo-2-phenylacetoxy)ethyl Methacrylate, PEDAz) 및 0.1 g의 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(2,2,2-Trifluoroethyl methacrylate, TFEMA)를 투입 및 혼합하여 여 MMA-Az-CF₃를 중합하였다.
- [0059] <2-2> 플루오로 알킬을 포함하는 가교가능 기능성 첨가제의 제조
- [0060] TFEMA가 아닌 0.1 g의 2-(퍼플루오로헥실)에틸 메타크릴레이트(2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate, PFHEMA)를 투입한 것을 제외하고 상기 <2-1>과 동일한 방법으로 MMA-Az-HF를 중합하였다.
- [0061] <2-3> 실록산계 화합물을 포함하는 가교가능 기능성 첨가제의 제조
- [0062] TFEMA가 아닌 0.1 g의 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate, TMOPMA)를 투입한 것을 제외하고 상기 <2-1>과 동일한 방법으로 MMA-Az-Si를 중합하였다.
- [0064] <제조예 3> 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트를 이용한 필름의 제조
- [0065] <3-1> 플루오로 알킬을 포함하는 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 고분자의 제조
- [0066] 아세톤(Acetone) 및 아니솔(Anisole)의 혼합용매에 1 g의 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA)와 0.05 g 및 0.1 g의 상기 제조예 <2-1>의 MMA-Az-CF₃를 100 °C에서 2 시간 동안 혼합한 후, 과량의 에테르(ether)에 침전시켜 상기 MMA-Az-CF₃가 5 wt% 및 10 wt%인 PMMA-Az-CF₃-5 및 PMMA-Az-CF₃-10을 제조하였다.
- [0067] <3-2> 플루오로 알킬을 포함하는 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트 포함하는 고분자를 이용한 필름의 제조
- [0068] 1 g의 상기 제조예 <3-1>의 PMMA-Az-CF₃-5 및 PMMA-Az-CF₃-10 파우더를 50 mm × 50 mm × 0.6 mm의 몰드에 넣은 후, 150 °C의 핫프레스를 이용하여 2 분간 4,000 kgf/cm²의 압력을 가하고 100 °C로 냉각시켜 두께가 600 μm인 PMMA-Az-CF₃-5 및 PMMA-Az-CF₃-10의 필름을 제조하였다.
- [0070] <제조예 4> 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트를 이용한 필름의 제조
- [0071] <4-1> 플루오로 알킬을 포함하는 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 고분자의 제조
- [0072] 클로로벤젠(Chlorobenzene) 용매에 1 g의 PMMA와 0.05 g 및 0.1 g의 상기 제조예 <2-2>의 MMA-Az-HF를 120 °C에서 3시간 동안 혼합한 후, 과량의 에테르에 침전시켜 상기 MMA-Az-HF가 5 wt% 및 10 wt%인 PMMA-Az-HF-5 및 PMMA-Az-HF-10을 제조하였다.
- [0073] <4-2> 플루오로 알킬을 포함하는 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 고분자를 이용한 필름의 제조
- [0074] 1 g의 상기 제조예 <4-1>의 PMMA-Az-HF-5 및 PMMA-Az-HF-10 파우더를 50 mm × 50 mm × 0.6 mm의 몰드에 넣은 후, 150 °C의 핫프레스를 이용하여 2 분간 4,000 kgf/cm²의 압력을 가하고 100 °C로 냉각시켜 두께가 600 μm인 PMMA-Az-HF-5 및 PMMA-Az-HF-10의 필름을 제조하였다.

[0076] <제조예 5> 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트를 이용한 필름의 제조

[0077] <5-1> 실록산계 화합물을 포함하는 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 고분자의 제조

[0078] 클로로벤젠(Chlorobenzene) 용매에 1 g의 PMMA와 0.05 g 및 0.1 g의 상기 제조예 <2-3>의 MMA-Az-Si를 120 ℃에서 3시간 동안 혼합한 후, 과량의 에테르에 침전시켜 상기 MMA-Az-Si가 5 wt% 및 10 wt%인 PMMA-Az-Si-5 및 PMMA-Az-Si-10을 제조하였다.

[0079] <5-2> 실록산계 화합물을 포함하는 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 고분자를 이용한 필름의 제조

[0080] 1 g의 상기 제조예 <5-1>의 PMMA-Az-Si-5 및 PMMA-Az-Si-10 파우더를 50 mm × 50 mm × 0.6 mm의 몰드에 넣은 후, 150 ℃의 핫프레스를 이용하여 2 분간 4,000 kgf/cm²의 압력을 가하고 100 ℃로 냉각시켜 두께가 600 μm인 PMMA-Az-Si-5 및 PMMA-Az-Si-10의 필름을 제조하였다.

[0082] <비교예 1> 가교가능 고분자를 포함하지 않는 폴리메틸메타크릴레이트 필름의 제조

[0083] <1-1> 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 고분자를 이용한 필름의 제조

[0084] 톨루엔 용매에 PMMA를 녹여 PMMA 용액을 제조한 후, 상기 <제조예 3>과 동일한 방법으로 두께가 600 μm인 PMMA 필름을 제조하였다.

[0085] <1-2> 플루오로 알킬 및 폴리메틸메타크릴레이트를 이용한 필름의 제조

[0086] 톨루엔 용매에 1 g의 MMA 및 0.2 g 및 0.5 g의 TFEMA를 투입 및 혼합하여 MMA-CF₃-20 및 MMA-CF₃-50을 중합하였다. 아세톤 및 아니솔의 혼합용매에 1 g의 PMMA와 0.1 g의 MMA-CF₃-20 및 0.5 g의 MMA-CF₃-50을 녹이고 100 ℃에서 2 시간 동안 혼합한 후, 과량의 에테르에 침전시켜 PMMA-CF₃-20-10, PMMA-CF₃-20-50, PMMA-CF₃-50-10 및 PMMA-CF₃-50-50을 제조하였다.

[0087] 상기 제조한 PMMA-CF₃를 톨루엔 용매에 녹여 PMMA-CF₃ 용액을 제조한 후, 상기 <제조예 3>과 동일한 방법으로 두께가 600 μm인 PMMA-CF₃ 필름을 제조하였다. PMMA, MMA 및 TFEMA의 함량은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	PMMA	MMA	TFEMA
PMMA-CF ₃ -20-10	90	9.5	0.5
PMMA-CF ₃ -20-50	50	47.5	2.5
PMMA-CF ₃ -50-10	90	9.8	0.2
PMMA-CF ₃ -50-50	50	49	1

[0089] <1-3> 플루오로 알킬 및 폴리메틸메타크릴레이트를 이용한 필름의 제조

[0090] 톨루엔 용매에 1 g의 MMA 및 0.2 g 및 0.5 g의 FTMAC를 투입 및 혼합하여 MMA-HF-20 및 MMA-HF-50을 중합하였다. 클로로벤젠 용매에 1 g의 PMMA와 0.1 g의 MMA-HF-20 및 0.5 g의 MMA-HF-50을 녹이고 120 ℃에서 3 시간 동안 혼합한 후, 과량의 에테르에 침전시켜 PMMA-HF-20-10, PMMA-HF-20-50, PMMA-CF₃-50-10 및 PMMA-CF₃-50-50을 제조하였다.

[0091] 상기 제조한 PMMA-HF를 톨루엔 용매에 녹여 PMMA-HF 용액을 제조한 후, 상기 <제조예 3>과 동일한 방법으로 두께가 600 μm인 PMMA-HF 필름을 제조하였다. PMMA, MMA 및 FTMAC의 함량은 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	PMMA	MMA	FTMAC
PMMA-HF-20-10	90	9.5	0.5

PMMA-HF-20-50	50	47.5	2.5
PMMA-HF-50-10	90	9.8	0.2
PMMA-HF-50-50	50	49	1

[0093] <1-4> 실록산계 화합물 및 폴리메틸메타크릴레이트를 이용한 필름의 제조

[0094] 톨루엔 용매에 1 g의 MMA 및 0.2 g 및 0.5 g의 TMPSM를 투입 및 혼합하여 MMA-Si-10을 중합하였다. 클로로벤젠 용매에 1 g의 PMMA와 0.02 g, 0.05 g, 0.10 g 및 0.20 g의 MMA-Si-10을 녹이고 120 ℃에서 2 시간 동안 혼합한 후, 광량의 에테르에 침전시켜 PMMA-Si-10-2, PMMA-Si-10-5, PMMA-Si-10-10 및 PMMA-Si-10-20을 제조하였다.

[0095] 상기 제조한 PMMA-Si를 톨루엔 용매에 녹여 PMMA-Si 용액을 제조한 후, 상기 <제조예 3>과 동일한 방법으로 두께가 600 μm 인 PMMA-Si 필름을 제조하였다. PMMA, MMA 및 TMPSM의 함량은 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	PMMA	MMA	TMPSM
PMMA-Si-10-2	98	1.8	0.2
PMMA-Si-10-5	95	4.5	0.5
PMMA-Si-10-10	90	9	1
PMMA-Si-10-20	80	18	2

[0098] <실험예 1> 가교가능 고분자의 구조 확인

[0099] 상기 <제조예 1>의 가교가능 고분자인 MMA-Az의 구조를 확인하였다.

[0100] 도 1을 참조하면, MMA, PEDAz 및 MMA-Az를 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석한 결과, MMA 및 PEDAz의 NMR 피크가 상기 <제조예 1>에서 제조한 MMA-Az의 NMR 피크에 포함되어 있음을 확인하여, MMA 및 PEDAz가 중합된 가교가능 고분자인 MMA-Az가 원하는 형태로 제조되었음을 확인하였다.

[0102] <실험예 2> 가교가능 고분자의 물성 확인

[0103] 상기 <제조예 1>의 가교가능 고분자인 MMA-Az의 물성을 확인하였다.

[0104] 도 2를 참조하면, 상기 <제조예 1>의 MMA-Az-10 및 MMA-Az-50를 비교한 결과, 상기 MMA-Az-10의 경우 황색도가 낮아 투명한 필름의 제조시 소량의 첨가제로 사용할 수 있으나, 상기 MMA-Az-50의 경우 황색도가 높아 색상의 한계로 인해 투명한 필름의 제조시 사용할 수 없음을 확인하였다.

[0105] 도 3을 참조하면, 상기 <제조예 1>의 MMA-Az-10 및 MMA-Az-50의 활성화 온도를 열중량분석기(Thermogravimetric analysis, TGA)로 분석한 결과, 약 80 ℃에서부터 무게가 감소함을 확인하여 80 ℃에서 MMA-Az에 포함된 PEDAz의 디아조 기(Diazo group)가 활성화됨을 확인하였다.

[0107] <실험예 3> 가교가능 기능성 첨가제의 물성 확인

[0108] 상기 <제조예 2>에서 제조한 MMA-Az-CF₃, MMA-Az-HF 및 MMA-Az-Si의 활성화온도를 TGA로 분석하였다.

[0109] 도 4를 참조하면, 상기 <제조예 2>의 MMA-Az-CF₃, MMA-Az-HF 및 MMA-Az-Si를 TGA로 분석한 결과, 상기 <제조예 2>에서 제조한 MMA-Az-10 및 MMA-Az-50와 유사하게 약 80 ℃에서부터 무게가 감소함을 확인하여 80 ℃에서 가교가능 기능성 첨가제에 포함된 PEDAz의 디아조 기(Diazo group)가 활성화됨을 확인하였다.

[0111] <실험예 4> 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 고분자의 물성 확인

- [0112] 상기 제조예 <3-1>의 PMMA-Az-CF₃, 상기 제조예 <4-1>의 PMMA-Az-HF 및 상기 제조예 <5-1>의 PMMA-Az-Si와 PMMA의 유리전이온도를 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)로 비교분석하였다.
- [0113] 도 5를 참조하면, 상기 제조예 <3-1>의 PMMA-Az-CF₃, 상기 제조예 <4-1>의 PMMA-Az-HF 및 상기 제조예 <5-1>의 PMMA-Az-Si의 유리전이온도와 PMMA의 유리전이온도를 DSC로 분석한 결과, 상기 PMMA-Az-CF₃, 상기 PMMA-Az-HF 및 상기 PMMA-Az-Si의 유리전이온도가 PMMA의 유리전이온도보다 높음을 확인하였다.(기계적 물성이 강화됨)
- [0115] <실험예 5> 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 고분자를 이용한 필름의 투과도 확인
- [0116] 상기 제조예 <3-2>의 PMMA-Az-CF₃ 필름, 상기 제조예 <4-2>의 PMMA-Az-HF 필름 및 상기 제조예 <5-2>의 PMMA-Az-Si 필름의 투과도를 비교분석하였다.
- [0117] 도 6의 (a)를 참조하면, 플루오로 알킬인 TFEMA을 포함하는 가교가능 기능성 첨가제인 MMA-Az-CF₃의 함량이 5 wt%인 PMMA-Az-CF₃-5 필름이 MMA-Az-CF₃의 함량이 10 wt%인 PMMA-Az-CF₃-10 필름보다 투과도가 우수함을 확인하였다. 또한, 상기 PMMA-Az-CF₃-5 필름 및 상기 PMMA-Az-CF₃-5 필름을 육안으로 비교한 결과, PMMA-Az-CF₃-10 필름의 표면에 얼룩이 생성됨을 확인하여 가교가능 기능성 첨가제가 고르게 분포되지 못함을 확인하였다.
- [0118] 도 6의 (b)를 참조하면, 플루오로 알킬인 FTMAC를 포함하는 가교가능 기능성 첨가제인 MMA-Az-HF의 함량이 5 wt%인 PMMA-Az-HF-5 필름이 MMA-Az-HF의 함량이 10 wt%인 PMMA-Az-HF-10 필름보다 투과도가 우수함을 확인하였다.
- [0119] 도 6의 (c)를 참조하면, 실록산계 화합물인 TMPSM를 포함하는 가교가능 기능성 첨가제인 MMA-Az-Si의 함량이 5 wt%인 PMMA-Az-Si-5 필름이 MMA-Az-Si의 함량이 10 wt%인 PMMA-Az-Si-10 필름보다 투과도가 우수함을 확인하였다.
- [0120] 통상의 PMMA 필름, 가교가능 고분자를 포함하지 않는 필름(PMMA-CF₃ 필름, PMMA-HF 필름, PMMA-Si 필름) 및 가교가능 기능성 첨가제를 포함하는 필름(PMMA-Az-CF₃ 필름, PMMA-Az-HF 필름, PMMA-Az-Si 필름)의 투과도(Transmittance), 헤이즈(Haze, 탁도) 및 황색도(Yellow Index)는 하기 표 4 내지 표 6에 나타내었다.

표 4

[0121]

	투과도	헤이즈	황색도
PMMA	92.41	0.31	0.33
PMMA-CF ₃ -20-10	89.95	21.35	-
MMA-CF ₃ -20-50	89.68	67.3	-
PMMA-CF ₃ -50-10	77.66	89.25	-
PMMA-CF ₃ -50-50	76.87	89.7	-
PMMA-Az-CF ₃ -5	91.72	0.48	0.68
PMMA-Az-CF ₃ -10	90.9	0.37	1.22

표 5

[0122]

	투과도	헤이즈	황색도
PMMA	92.41	0.31	0.33
PMMA-HF-20-10	85.81	71.19	-
PMMA-HF-20-50	88.47	87.07	-
PMMA-HF-50-10	78.04	89.77	-
PMMA-HF-50-50	82.03	89.3	-
PMMA-Az-HF-5	91.24	27.77	2.39

PMMA-Az-HF-10	91.09	49.8	3.45
---------------	-------	------	------

표 6

	투과도	헤이즈	황색도
PMMA	92.41	0.31	0.33
PMMA-Si-10-2	91.79	2.07	-
PMMA-Si-10-5	91.18	3.71	-
PMMA-Si-10-10	90.77	3.35	-
PMMA-Si-10-20	90.36	3.36	-
PMMA-Az-Si-5	91.21	0.47	2.09
PMMA-Az-Si-10	89.67	0.38	5.04

[0123] <실험예 6> 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 고분자를 이용한 필름 표면의 물 접촉각 확인

[0126] 상기 제조예 <3-2>의 PMMA-Az-CF₃ 필름, 상기 제조예 <4-2>의 PMMA-Az-HF 필름 및 상기 제조예 <5-2>의 PMMA-Az-Si 필름의 표면에 50 μ l의 물방울을 올려놓은 후, 접촉각 분석기(contact angle analyzer)를 이용하여 물 접촉각(water contact angle)을 확인하였다.

[0127] 도 7을 참조하면, 상기 제조예 <4-2>의 PMMA-Az-HF-5 필름의 물 접촉각이 PMMA-Az-HF-10 필름의 물 접촉각보다 현저히 작음을 확인하여, 상기 PMMA-Az-HF 필름에 포함되는 가교 가능 첨가제인 MMA-Az-HF의 함량이 증가할수록 소수성을 가짐을 확인하였다.

[0128] 반면, 상기 제조예 <3-2>의 PMMA-Az-CF₃ 필름의 물 접촉각 및 상기 제조예 <5-2>의 PMMA-Az-Si 필름의 물 접촉각은 포함되는 가교가능 기능성 첨가제인 MMA-Az-CF₃ 및 MMA-Az-Si의 함량이 감소할수록 소수성을 가짐을 확인하였다. 통상의 PMMA 필름, 상기 PMMA-Az-CF₃ 필름, PMMA-Az-HF 필름 및 PMMA-Az-Si 필름의 물 접촉각은 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

	물 접촉각(°)
PMMA	63.72
PMMA-Az-CF ₃ -5	68.88
PMMA-Az-CF ₃ -10	65.99
PMMA-Az-HF-5	57.00
PMMA-Az-HF-10	68.11
PMMA-Az-Si-5	74.41
PMMA-Az-Si-5	65.55

[0131] <실험예 7> 가교가능 기능성 첨가제 및 폴리메틸메타크릴레이트를 포함하는 고분자를 이용한 필름 표면의 내스크래치성 확인

[0132] 상기 제조예 <3-2>의 PMMA-Az-CF₃ 필름, 상기 제조예 <4-2>의 PMMA-Az-HF 필름 및 상기 제조예 <5-2>의 PMMA-Az-Si 필름의 표면에 1.0 N의 Hardness Test Pencil(Model 318S, Marking pin no. 2 - 1.0 mm(ISO1518 & GMW Sandard))을 사용하여 상기 필름 표면에 스크래치를 형성하고 현미경으로 관찰하여 내스크래치성을 확인하였다.

[0133] 통상의 PMMA 필름, 상기 PMMA-Az-CF₃ 필름, PMMA-Az-HF 필름 및 PMMA-Az-Si 필름의 연필경도는 하기 표 8 내지

표 10에 나타내었다.

[0134] 통상의 PMMA 필름, 가교가능 고분자를 포함하지 않는 필름(PMMA-CF₃ 필름, PMMA-HF 필름, PMMA-Si 필름) 및 가교가능 기능성 첨가제를 포함하는 필름(PMMA-Az-CF₃ 필름, PMMA-Az-HF 필름, PMMA-Az-Si 필름)의 투과도(Transmittance), 헤이즈(Haze, 탁도) 및 황색도(Yellow Index)는 하기 표 8 내지 표 10에 나타내었다.

표 8

[0135]

	연필경도		연필경도
PMMA	3B		
PMMA-CF ₃ -20-10	4B	PMMA-Az-CF ₃ -5	HB
MMA-CF ₃ -20-50	5B	PMMA-Az-CF ₃ -10	H
PMMA-CF ₃ -50-10	4B		
PMMA-CF ₃ -50-50	4B		

표 9

[0136]

	연필경도		연필경도
PMMA-HF-20-10	4B	PMMA-Az-HF-5	B
PMMA-HF-20-50	5B	PMMA-Az-HF-10	2B
PMMA-HF-50-10	6B		
PMMA-HF-50-50	6B 이하		

표 10

[0137]

	연필경도		연필경도
PMMA-Si-10-2	6B	PMMA-Az-Si-5	F
PMMA-Si-10-5	3B	PMMA-Az-Si-10	F
PMMA-Si-10-10	4B		
PMMA-Si-10-20	4B		

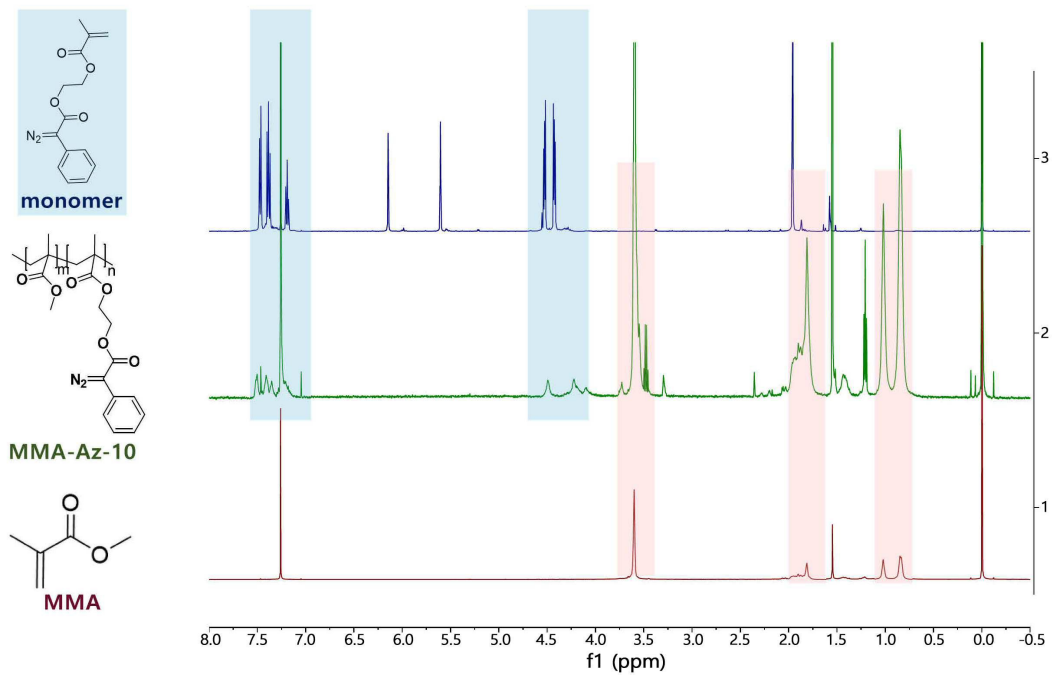
[0139] 결론적으로, 본 발명의 가교가능 고분자를 제조하고 ¹H-NMR로 분석하여 구조를 확인한 결과, MMA 및 PEDAz가 공중합되어 가교가능 고분자인 MMA-Az가 제조됨을 확인하였다.

[0140] 또한, 본 발명의 가교가능 기능성 첨가제를 포함하는 필름(PMMA-Az-CF₃ 필름, PMMA-Az-HF 필름, PMMA-Az-Si 필름)은 투과도를 유지하면서, 가교가능 고분자를 포함하지 않는 필름(PMMA-CF₃ 필름, PMMA-HF 필름, PMMA-Si 필름)보다 내스크래치성이 우수하고 헤이즈 및 황색도가 낮음을 확인하였다.

[0141] 또한, 상기 필름은 가교가능 기능성 첨가제인 MMA-Az-HF의 함량을 증가시켜 PMMA-Az-HF 필름의 소수성을 증가시킬 수 있고, 가교가능 기능성 첨가제인 MMA-Az-CF₃ 및 MMA-Az-Si의 함량을 감소시켜 소수성을 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

도면

도면1



도면2

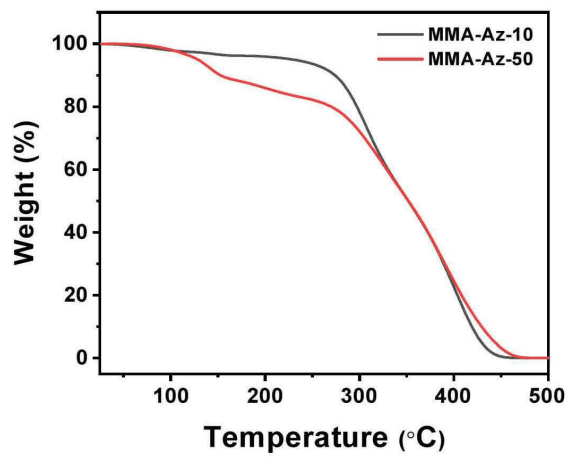


MMA-Az-10

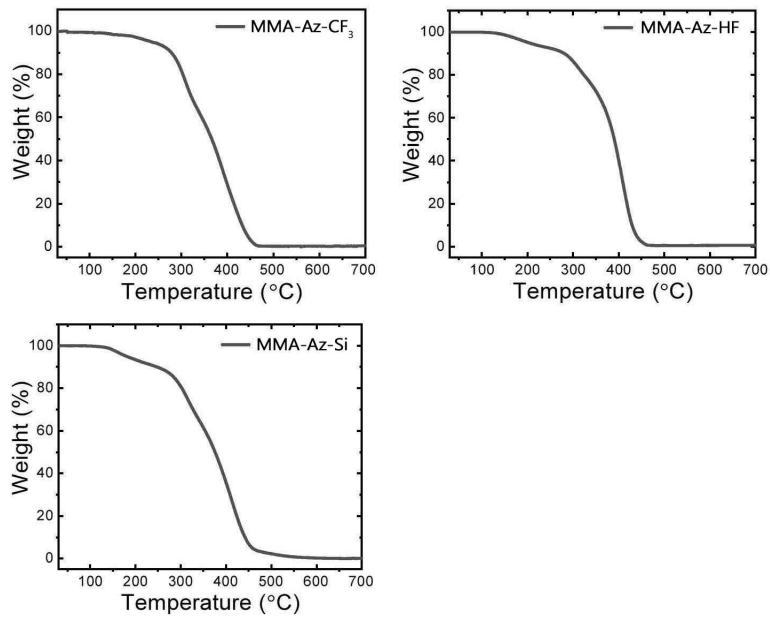


MMA-Az-50

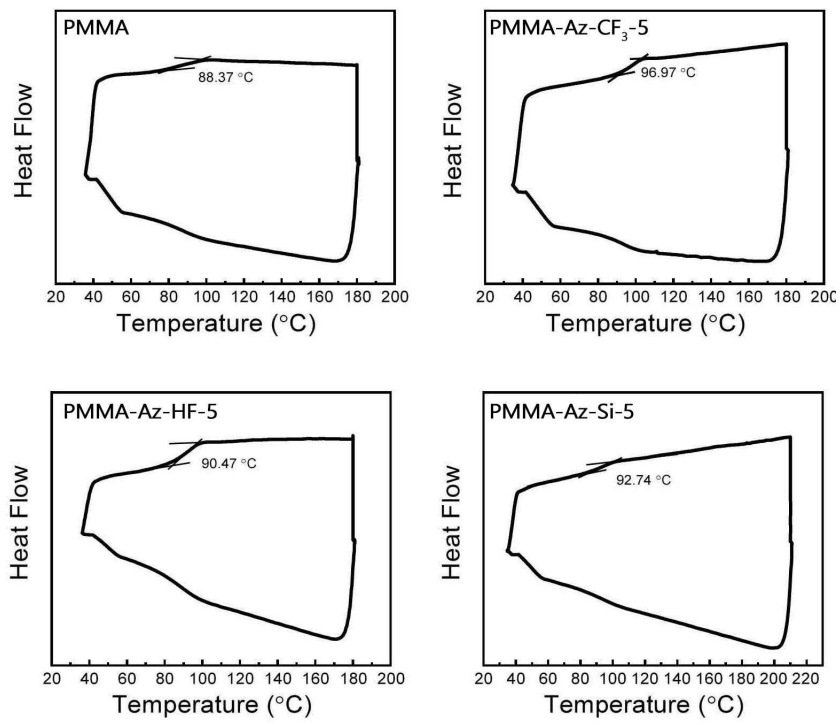
도면3



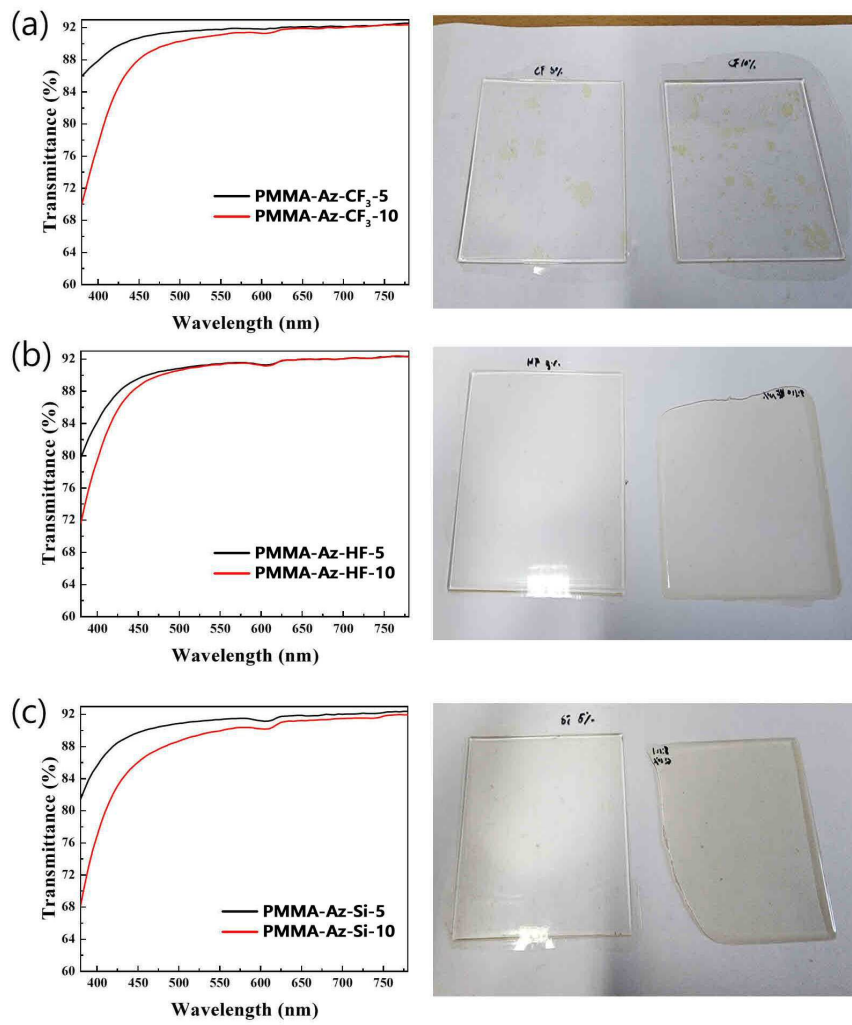
도면4



도면5



도면6



도면7

