



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113227221 B

(45) 授权公告日 2023.09.12

(21) 申请号 201980085267.6

(22) 申请日 2019.12.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113227221 A

(43) 申请公布日 2021.08.06

(30) 优先权数据
10-2018-0165948 2018.12.20 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2019/018157 2019.12.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/130700 KO 2020.06.25

(73) 专利权人 LG MMA股份有限公司
地址 韩国全罗南道丽水市丽水水产团四路58

(72) 发明人 丁耀澜 李映洙 全殷珍

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
专利代理师 王卫彬 金明花

(51) Int.Cl.
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
C08F 285/00 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)

(56) 对比文件
EP 0989144 A1, 2000.03.29
CN 104558673 A, 2015.04.29
CN 1657283 A, 2005.08.24
JP 2011116952 A, 2011.06.16
WO 2018062378 A1, 2018.04.05
WO 2018155677 A1, 2018.08.30

审查员 白雪

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

丙烯酸层压薄膜、其制备方法及其制备的装饰片材

(57) 摘要

本发明涉及包括一种具有内层、中间层及外层三层结构的丙烯酸共聚物树脂的丙烯酸层压薄膜、其制备方法及其制备的装饰片材。本发明的目的在于,提供由三层结构的丙烯酸共聚物树脂制备的丙烯酸层压薄膜。并且,本发明的再一目的在于,提供光学特性及表面平滑性得到显著提高的丙烯酸层压薄膜及其制备方法,其无需混合额外的树脂,只单独使用丙烯酸共聚物树脂进行制备。并且,本发明的另一目的在于,提供即使施加弯曲应力也可显著改善白化现象的丙烯酸层压薄膜及其制备方法。

1. 一种丙烯酸层压薄膜,其以包括内层、中间层及外层的三层结构单独使用丙烯酸共聚物树脂制成,所述丙烯酸共聚物中,

所述内层包括由包含丙烯酸酯单体、交联剂及引发剂的内层组合物聚合而成的内层共聚物,所述中间层包括由包含丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、引发剂及交联剂的中间层组合物聚合而成的中间层共聚物,所述外层包括由包含丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、链转移剂及引发剂的外层组合物聚合而成的外层共聚物。

2. 如权利要求1所述的丙烯酸层压薄膜,其中,

所述丙烯酸共聚物树脂中,所述内层为20至40重量百分比,中间层为30至50重量百分比,外层为30至50重量百分比。

3. 如权利要求1所述的丙烯酸层压薄膜,其中,

所述内层组合物还包含选自芳香族乙烯基单体及甲基丙烯酸酯单体中的任意一种或两种以上。

4. 如权利要求3所述的丙烯酸层压薄膜,其中,

所述内层组合物包括100重量百分比的丙烯酸酯单体,或者包括50至90重量百分比的丙烯酸酯单体及10至50重量百分比的芳香族乙烯基单体或甲基丙烯酸酯单体,

所述中间层组合物包括10至50重量百分比的丙烯酸酯单体及50至90重量百分比的甲基丙烯酸酯单体,

所述外层组合物包括10至50重量百分比的丙烯酸酯单体及50至90重量百分比的甲基丙烯酸酯单体。

5. 如权利要求1所述的丙烯酸层压薄膜,其中,

所述丙烯酸共聚物树脂的平均粒径为10至350nm。

6. 如权利要求1所述的丙烯酸层压薄膜,其中,

所述内层中,从树脂中心到内层外围的平均距离为50至150nm,

所述中间层中,从内层外围到中间层外围的平均距离为30至150nm,

所述外层中,从中间层外围到最外围的平均距离为30至150nm。

7. 一种丙烯酸层压薄膜的制备方法,其中,包括:

a) 制备由内层、中间层及外层的三层结构构成的丙烯酸共聚物树脂的步骤;以及

b) 对所述丙烯酸共聚物树脂进行单独熔融混炼来成型的步骤。

8. 如权利要求7所述的丙烯酸层压薄膜的制备方法,其中,

所述a) 步骤包括:

a-1) 使包含丙烯酸酯单体、交联剂及引发剂的内层组合物乳液聚合,以形成内层的步骤;

a-2) 加入包含丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、引发剂及交联剂的中间层组合物并进行乳液聚合,以形成覆盖所述内层的中间层的步骤;以及

a-3) 加入包含丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、链转移剂及引发剂的外层组合物并进行乳液聚合,以形成覆盖所述中间层的外层,由此制备三层结构的丙烯酸共聚物树脂的步骤。

9. 如权利要求7所述的丙烯酸层压薄膜的制备方法,其中,

所述b) 步骤中,通过选自熔融流延法、T型模法及压延法中的任意一种或两种以上方法

进行成型。

10. 如权利要求8所述的丙烯酸层压薄膜的制备方法,其中,
所述a-1)步骤中,内层组合物还包含选自芳香族乙烯基单体及甲基丙烯酸酯单体中的任意一种或两种以上。

11. 一种装饰片材,以包括如权利要求1至6中任一项所述的丙烯酸层压薄膜制成。

丙烯酸层压薄膜、其制备方法及其利用其制备的装饰片材

技术领域

[0001] 本发明涉及丙烯酸层压薄膜、其制备方法及其利用其制备的装饰片材。

背景技术

[0002] 使用丙烯酸树脂原料生产的产品,一般具有耐候性、耐划伤性、高透明性及耐光性等优异物性,同时在机械强度和成型性的平衡性很强,因此被用作各种主要部件的材料,广泛应用于汽车产业、光学产业、电气电子产业等各种领域。

[0003] 丙烯酸树脂具有优异的透明性、耐候性以及成型性,因此广泛应用于光学用产品及电子产品外壳等产业各个领域。尤其,可以成型为薄片(sheet)或薄膜(film)状,或者层压(laminate)在塑料、木材、金属等中得以应用。

[0004] 利用这种丙烯酸树脂成型的薄膜在加工时具有高成膜性和耐冲击性,并且只有在在不降低透明度的情况下才能制造出易于改变厚度并具有优异的成膜性的薄膜。为此,研究出广为人知的将含有丙烯酸橡胶的成分分散在丙烯酸树脂中,或使用接枝共聚物其本身的方法。

[0005] 并且,丙烯酸树脂薄片或薄膜可主要用作涂层、装饰薄片和装饰片材,用于家具、水槽和门等材料中进行装饰。

[0006] 以往,具有优异的可加工性和延伸率的聚氯乙烯薄片被用作装饰片材,但其在焚烧过程中会产生大量二噁英,进而引发环境问题,因此在世界范围内受到监管,难以使用。

[0007] 为了解决该问题,使用具有优异表面质量和高成型温度下成型性优异的聚酯薄片,但缺点是利用结晶性高分子进行结晶化产生的薄片内出现缺陷的几率高。

[0008] 为了克服所述问题,正在进行使用丙烯酸树脂制造装饰片材的研究。

[0009] 本申请人申请的韩国授权专利第10-1473521号记载了一种包含丙烯酸共聚物的丙烯酸层压薄膜。所述专利是通过混合丙烯酸热塑性树脂和丙烯酸颗粒而得到的,但是通过混合丙烯酸热塑性树脂和丙烯酸颗粒的工序难以完全去除白化现象。并且,薄膜的透射率和平滑性的增加也受到限制。

发明内容

[0010] 要解决的技术问题

[0011] 为了解决所述现有技术的问题,本发明的目的在于,提供由三层结构的丙烯酸共聚物树脂制备的丙烯酸层压薄膜。

[0012] 并且,本发明的再一目的在于,提供光学特性及表面平滑性得到显著提高的丙烯酸层压薄膜及其制备方法,其无需混合额外的树脂,只单独使用丙烯酸共聚物树脂进行制备。

[0013] 并且,本发明的另一目的在于,提供即使施加弯曲应力也可显著改善白化现象的丙烯酸层压薄膜及其制备方法。

[0014] 解决问题的方案

[0015] 为实现所述目的,本发明的丙烯酸层压薄膜以包括内层、中间层及外层的三层结构的丙烯酸共聚物树脂制成,所述丙烯酸共聚物中,所述内层可包括由包含丙烯酸酯单体、交联剂及引发剂的内层组合物聚合而成的内层共聚物,所述中间层可包括由包含丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、引发剂及交联剂的中间层组合物聚合而成的中间层共聚物,所述外层可包括由包含丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、链转移剂及引发剂的外层组合物聚合而成的外层共聚物。

[0016] 根据本发明的一个实施例的所述内层组合物还可包含选自芳香族乙烯基单体及甲基丙烯酸酯单体中的任意一种或两种以上。

[0017] 根据本发明的一个实施例的所述丙烯酸共聚物树脂中,相对于总重量,可包括20至40重量百分比的所述内层、30至50重量百分比的中间层以及30至50重量百分比的外层。

[0018] 根据本发明的一个实施例的所述内层组合物可包括100重量百分比的丙烯酸酯单体,或者可包括50至90重量百分比的丙烯酸酯单体及10至50重量百分比的芳香族乙烯基单体或甲基丙烯酸酯单体,所述中间层组合物可包括10至50重量百分比的丙烯酸酯单体及50至90重量百分比的甲基丙烯酸酯单体,所述外层组合物可包含10至50重量百分比的丙烯酸酯单体及50至90重量百分比的甲基丙烯酸酯单体。

[0019] 根据本发明的一个实施例的所述丙烯酸共聚物树脂的平均粒径可以为10至350nm。

[0020] 根据本发明的一个实施例的所述内层中,从树脂中心到内层外围的平均距离可以为50至150nm,所述中间层中,从内层外围到中间层外围的平均距离可以为30至150nm,所述外层中,从中间层外围到最外围的平均距离可以为30至150nm。

[0021] 在本发明的另一个实施例中,提供丙烯酸层压薄膜的制造方法,其包括:a)制备内层、中间层及外层的三层结构的丙烯酸共聚物树脂的步骤;以及b)对所述丙烯酸共聚物树脂进行熔融混炼来成型的步骤。

[0022] 根据本发明的一个实施例,所述a)步骤可包括:a-1)使包括丙烯酸酯单体、交联剂及引发剂的内层组合物发生乳液聚合,以形成内层的步骤;a-2)添加包括丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、引发剂及交联剂的中间层组合物并进行乳液聚合,以形成覆盖所述内层的中间层的步骤;以及a-3)添加包括丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、链转移剂及引发剂的外层组合物并进行乳液聚合,以形成覆盖所述中间层的外层,由此制备三层结构的丙烯酸共聚物树脂的步骤。所述a-1)步骤的内层组合物还可包括选自芳香族乙烯基单体及甲基丙烯酸酯单体中的任意一种或两种以上。

[0023] 根据本发明的一个实施例,所述b)步骤中,可通过选自熔融流延法、T型模法及压延法中的任意一种或两种以上方法进行成型。

[0024] 根据本发明的另一个实施例,提供以包括所述丙烯酸层压薄膜制成的装饰片材。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明的一个实施例,丙烯酸层压薄膜的优点在于,具有高透光率及低雾度等优异的光学特性。

[0027] 并且,根据本发明的一个实施例,丙烯酸层压薄膜的优点在于,可以抑制由弯曲应力引起的白化现象,且因其具有优异的柔软性,可被用作装饰片材。

[0028] 并且,根据本发明的一个实施例,丙烯酸层压薄膜的优点在于,单独使用三层结构

的丙烯酸共聚物树脂,可以防止在混合额外树脂的工序中可能发生的白化现象,并且其光学特性及表面平滑性得到显著提高。

具体实施方式

[0029] 通过下述实施例进一步说明本发明的丙烯酸层压薄膜、其制备方法及利用其制备的装饰片材。但是,下述实施例仅用于进一步说明本发明,并不因此将本发明限制在下述的实施例范围之内,可进行多种修改和变更。

[0030] 并且,除非在本文中另有定义,本文使用的所有技术和科学术语都与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同。本文中用于说明的术语仅以有效地描述特定实施例为目的,并不旨在限制本发明。

[0031] 本发明中的共聚物是指将本发明中称为单体的元素聚合并作为重复单元包含在共聚物树脂中,本发明中的所述共聚物可以是嵌段共聚物或无规共聚物,但不仅限于此。

[0032] 为实现所述目的,本发明涉及丙烯酸层压薄膜、其制备方法及利用其制备的装饰片材。

[0033] 以下将进一步描述本发明。

[0034] 本发明的丙烯酸层压薄膜以包括内层、中间层及外层的三层结构的丙烯酸共聚物树脂制成,所述丙烯酸共聚物中,所述内层可包括由包含丙烯酸酯单体、交联剂及引发剂的内层组合物聚合而成的内层共聚物,所述中间层可包括由包含丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、引发剂及交联剂的中间层组合物聚合而成的中间层共聚物,所述外层可包括由包含丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、链转移剂及引发剂的外层组合物聚合而成的外层共聚物。

[0035] 本发明的丙烯酸层压薄膜包括三层结构的丙烯酸共聚物树脂,可显著提高透光率及雾度(Haze)等光学特性以及表面平滑性。并且,无需混合额外的树脂,仅使用三层结构的丙烯酸共聚物树脂,就可以防止混合工序中白化现象的发生,因此,其对于弯曲引起的白化性更加稳定。并且,即使长期使用其光学特性的降低率也很低,因此可具有长期稳定性。

[0036] 本发明的所述丙烯酸共聚物树脂具有由内层、中间层及外层构成的三层结构。

[0037] 根据本发明的一个实施例,所述内层是位于丙烯酸共聚物树脂的中心部的层,能够以包括由包含丙烯酸酯单体、交联剂及引发剂的内层组合物聚合而成的内层共聚物的方式形成。优选地,所述内层组合物还可包括选自芳香族乙烯基单体及甲基丙烯酸酯单体中的任意一种或两种以上。

[0038] 根据本发明的一个实施例,所述丙烯酸酯单体可以优选为丙烯酸C1-C10烷基酯,例如可以为选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯等中的任意一种或两种以上混合物。

[0039] 根据本发明的一个实施例,所述芳香族乙烯基单体可以为选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对溴苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯、邻溴苯乙烯及乙烯基甲苯等中的任意一种或两种以上混合物。

[0040] 根据本发明的一个实施例,所述甲基丙烯酸酯单体可以优选为甲基丙烯酸C1-C10烷基酯,例如可以为选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯及甲基丙烯酸2-乙基己酯等中的任意一种或两种以上混合

物。

[0041] 根据本发明的一个实施例,所述交联剂可包括选自1,2-乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,2-乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚丁二醇二甲基丙烯酸酯、聚丁二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯及丙烯酸烯丙酯等中的任意一种或两种以上。

[0042] 根据本发明的一个实施例,所述内层共聚物可单独包括的所述丙烯酸酯单体作为单体,或者将丙烯酸酯单体与包括选自芳香族乙烯基单体及甲基丙烯酸酯单体中的任意一种或两种以上进行聚合。另外,所述内层组合物还包括交联剂,以此制备交联的丙烯酸共聚物树脂。

[0043] 根据本发明的一个实施例,所述内层组合物相对于单体总重量,可为包括100重量百分比的丙烯酸酯单体制成的均聚物。并且,可包括50至90重量百分比的丙烯酸酯单体及10至50重量百分比的芳香族乙烯基单体或甲基丙烯酸酯单体的单体混合物。优选地,可包括70至90重量百分比的丙烯酸酯单体及10至30重量百分比的芳香族乙烯基单体或甲基丙烯酸酯单体的单体混合物。当包括如上所述的含量时,树脂颗粒形状保持稳定的同时光学性能得到提升,并且与中间层表面的结合更加紧密,从而使其具有长期稳定性和耐冲击性。

[0044] 根据本发明的一个实施例,相对于100重量份的所述单体混合物,可包括0.1至10重量份的所述交联剂。优选地,相对于100重量份的所述单体混合物,可包括0.5至5重量份的所述交联剂。当包括如上所述含量的交联剂时,其与单体发生交联,从而使内层不会塌陷,因此具有优异的光学性能而不会影响其它光学特性,并且在施加弯曲等外力的情况下也能防止白化现象。

[0045] 根据本发明的一个实施例,所述引发剂没有特别限制,但具体而言,可以包括选自:过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸锂及硫酸铁等中的硫酸类;选自2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮-双(2,4-二甲基戊腈)及1-叔丁基-偶氮氰基环己烷等中的偶氮类;选自过氧化氢叔丁基、过氧化氢异丙苯、过氧化氢二异丙苯、过氧化氢对孟烷、过氧化苯甲酰、过氧化辛酰、过氧化二叔丁基、3,3-二(叔丁基过氧)丁酸乙酯、3,3-二(叔戊基过氧)丁酸乙酯、叔戊基过氧-2-乙基己酸酯及过氧化新戊酸叔丁酯等中的过氧化物;选自过乙酸叔丁酯、过邻苯二甲酸叔丁酯及过苯甲酸叔丁酯等中的过酸酯;以及选自二(1-氰基-1-甲基乙基)过氧化二碳酸酯等中的过碳酸酯等中的任意一种或两种以上混合物,但不限于此。

[0046] 根据本发明的一个实施例,相对于100重量份的所述单体混合物,可包括0.01至10重量份的所述引发剂,优选地,可包括0.01至5重量份的所述引发剂,但不限于此。

[0047] 根据本发明的一个实施例,相对于丙烯酸共聚物树脂的总重量,可包括20至40重量百分比的所述内层,优选地,可包含25至35重量百分比的所述内层。在提供形成有所述内层的三层结构的树脂的情况下,其具有优异的耐冲击性,即使施加弯曲等外力也能减弱白化现象及异物的影响,因此优选。

[0048] 根据本发明的一个实施例,为了提高耐冲击性,所述内层还可包括接枝剂,具体地,所述接枝剂可以包括选自(甲基)丙烯酸烯丙酯或马来酸二烯丙酯等具有不同的反应性的具有双键的单体等中的一种或两种以上,但不限于此。相对于100重量份的内层组合物的单体混合物,还可包括0.1至10重量份的所述接枝剂,但不限于此。

[0049] 根据本发明的一个实施例,所述中间层是覆盖内层的层,可包括由包含丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、引发剂及交联剂的中间层组合物聚合而成的中间层共聚物。

[0050] 根据本发明的一个实施例,所述中间层组合物的所述丙烯酸酯单体、交联剂及引发剂的种类及含量均与上述一致。实施时,其种类和含量可以相同也可以不同。

[0051] 根据本发明的一个实施例,所述甲基丙烯酸酯单体可以优选为甲基丙烯酸C1-C10烷基酯,例如可以为选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯及甲基丙烯酸2-乙基己酯等中的任意一种或两种以上混合物。

[0052] 根据本发明的一个实施例,相对于单体总重量,所述中间层组合物可包括10至50重量百分比的丙烯酸酯单体及50至90重量百分比的甲基丙烯酸酯单体。优选地,可包括10至30重量百分比的丙烯酸酯单体及70至90重量百分比的甲基丙烯酸酯单体。当包括如上所述的含量时,内层和外层的结合力优异,进而形成如上所述的三层结构,从而可防止白化现象的发生,即使长期使用,其光学特性的降低率也很低,因此可具有长期稳定性。

[0053] 根据本发明的一个实施例,相对于丙烯酸共聚物树脂总重量,可包括30至50重量百分比的所述中间层,优选地,可包括30至45重量百分比的所述中间层。在提供形成有所述中间层的三层结构的树脂的情况下,薄膜的光学特性及耐候性得到提高,即使长时间使用,也可表现出稳定的光学特性。

[0054] 根据本发明的一个实施例,为了提高耐冲击性,所述中间层还可包括接枝剂,所述接枝剂的种类与上述接枝剂相同,可包括与内层相同或不同的物质。

[0055] 根据本发明的一个实施例,所述外层是覆盖中间层的层,能够以包括由包含丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、链转移剂及引发剂的外层组合物聚合而成的外层共聚物的方式形成。

[0056] 根据本发明的一个实施例,所述外层的所述丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体及引发剂的种类及含量均与上述一致。实施时,其种类和含量可以相同也可以不同。

[0057] 根据本发明的一个实施例,所述外层不包括交联剂的条件下经过聚合而形成了三层结构,成型时无需混合额外的树脂即可具有优异的光学特性及表面平滑性,并且可以提供能抑制白化现象的薄膜。

[0058] 根据本发明的一个实施例,相对于单体总重量,所述外层组合物可包括10至50重量百分比的丙烯酸酯单体及50至90重量百分比的甲基丙烯酸酯单体。优选地,可包括10至30重量百分比的丙烯酸酯单体及70至90重量百分比的甲基丙烯酸酯单体。当包括如上所述的含量时,与中间层的结合力优异,进而形成为三层结构的最外围,从而可防止白化现象的发生,即使长期使用,其光学特性的降低率也很低,因此可具有长期稳定性。

[0059] 根据本发明的一个实施例,可包括所述链转移剂,以此确保有足够的流动性来调节本发明所需的分子量,例如,所述链转移剂可以选自具有C₁-C₁₂烷基、硫醇官能团的烷基硫醇(alkyl mercaptan)或具有两个以上硫醇官能团的多硫醇(Polythiol mercaptan)。所

述烷基硫醇可以是选自异丙基硫醇、叔丁基硫醇、正丁基硫醇、正戊基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇和叔十二烷基硫醇中的任意一种或两种以上混合物,但不限于此。相对于100重量份的单体混合物,可包括0.001至0.5重量份的所述链转移剂,优选地,可包括0.01至0.3重量份的所述链转移剂,但不限于此。

[0060] 根据本发明的一个实施例,相对于丙烯酸共聚物树脂总重量,可包括30至50重量百分比的所述外层,优选地,可包括30至45重量百分比的所述外层。在提供形成有所述外层的三层结构树脂的情况下,可提供表面平滑性优异且厚度偏差小的薄膜。

[0061] 本发明的丙烯酸层压薄膜由包括如上所述的内层、中间层及外层的丙烯酸共聚物树脂制成,因此可显著提高透光率和雾度等光学特性、耐冲击性及表面平滑性。并且,无需额外的树脂,仅使用丙烯酸共聚物树脂,就可以防止混合工序中白化现象的发生,因此,其对于弯曲引起的白化性更加稳定。并且,即使长期使用,其光学特性的降低率也很低,因此可具有长期稳定性及耐久性。

[0062] 这是根据如上所述的具有三层结构的丙烯酸共聚物树脂可以产生的效果。

[0063] 根据本发明的一个实施例,所述丙烯酸共聚物树脂的平均粒径可以为10至350nm。优选地,树脂的平均粒径可以为100至300nm,更优选地,树脂的平均粒径可以为100至250nm,但不限于此。利用具有如上所述的平均粒径的丙烯酸共聚物树脂制备薄膜,可以实现其薄膜化,由此还可以防止雾度增加,从而提供具有优异外观的超薄型薄膜。

[0064] 根据本发明的一个实施例,所述丙烯酸共聚物树脂的内层中,从树脂中心到内层外围的平均距离可以为50至150nm,优选地,从树脂中心到内层外围的平均距离可以为50至120nm,但不限于此。

[0065] 根据本发明的一个实施例,所述丙烯酸共聚物树脂的中间层中,从内层外围到中间层外围的平均距离可以为30至150nm,优选地,从内层外围到中间层外围的平均距离可以为50至120nm,但不限于此。

[0066] 根据本发明的一个实施例,所述丙烯酸共聚物树脂的外层中,从中间层外围到最外围的平均距离可以为30至150nm,优选地,从中间层外围到最外围的平均距离可以为50至120nm,但不限于此。

[0067] 以具有上述距离来进行制备的丙烯酸共聚物树脂不仅具有更优异的光学特性,而且能显著减弱由弯曲引起的白化现象。

[0068] 根据本发明的一个实施例,所述丙烯酸层压薄膜的厚度可以为10至300 μm 。优选地,厚度可以为50至250 μm ,但不限于此。

[0069] 根据本发明的一个实施例,所述丙烯酸层压薄膜的透光率可以为85%以上,优选地,可以为90%以上,更优选地,可以为92%以上,最优选地,可以为95%以上。具体地,将所述层压薄膜暴露于UV5000以上的恶劣环境下,测定的透光率与初始透光率相比具有20%以下的低降低率,优选地,具有15%以下的低降低率,更优选地,具有10%以下的低降低率。如上所述,本发明提供具有三层结构的丙烯酸共聚物树脂,发现即使长时间使用也因其光学特性的低降低率而具有优异的长期稳定性和耐候性。

[0070] 并且,根据本发明的一个实施例,所述丙烯酸层压薄膜可以满足厚度偏差为5%以下,优选地,为3%以下,更优选地,为2%以下的物性。即,以60 μm 厚度的薄膜为例,相对于薄膜的整个宽度,在任一位置测量其厚度时,误差范围不超过5%。

[0071] 并且,根据本发明的一个实施例,所述丙烯酸层压薄膜的雾度为2%以下,异物少,不会发生白化现象,因此适合用作光学薄膜或装饰片材,发挥其优异的物性。优选地,雾度可以为2%以下,具体地,可以为1%以下,更具体地,可以为0.5%以下,更优选地,可以为0.3%以下。物性可以满足如下异物的数量,即,每1M中异物的数量为0.3个以下,优选为0.2个以下,更具体为0至0.3个,优选为0.001至0.2个。

[0072] 根据本发明的另一个实施例,提供丙烯酸层压薄膜的制造方法,其包括:a)制备由内层、中间层及外层的三层结构构成的丙烯酸共聚物树脂的步骤;以及b)对所述丙烯酸共聚物树脂进行熔融混炼来成型的步骤。

[0073] 根据本发明的一个实施例,所述丙烯酸层压薄膜仅使用三层结构的丙烯酸共聚物作为树脂进行熔融混炼使其成型,因此在具有优异的光学特性及耐冲击性的同时,可以显著降低雾度及白化现象。

[0074] 根据本发明的一个实施例,所述a)步骤可包括:a-1)使包括丙烯酸酯单体、交联剂及引发剂的内层组合物发生乳液聚合,以形成内层的步骤;a-2)添加包括丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、引发剂及交联剂的中间层组合物并进行乳液聚合,以形成覆盖所述内层的中间层的步骤;以及a-3)添加包括丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、链转移剂及引发剂的外层组合物并进行乳液聚合,以形成覆盖所述中间层的外层,由此制备三层结构的丙烯酸共聚物树脂的步骤。

[0075] 根据本发明的一个实施例,所述内层组合物还可包含选自芳香族乙烯基单体及甲基丙烯酸酯单体中的任意一种或两种以上。

[0076] 具体地,用于形成所述内层、中间层及外层乳液聚合可通过常规方法进行,所述a-1)步骤可以在氮气氛围下,将内层组合物与乳化剂进行乳液聚合,从而形成所述内层。

[0077] 为了覆盖所述内层,a-2)步骤可以在氮气氛围下,将中间层组合物与乳化剂进行乳液聚合,从而形成所述中间层。

[0078] 为了覆盖所述中间层,所述a-3)步骤可以在氮气氛围下,将外层组合物与乳化剂进行乳液聚合,从而形成所述外层,之后再行进行凝聚、脱水和干燥。

[0079] 根据本发明的一个实施例,所述乳化剂可以使用阴离子乳化剂,例如C4-C30碱性磷酸烷基酯、十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠等烷基硫酸盐,但不限于此。相对于100重量份的各组合物中的单体混合物,可包括0.01至5重量份的所述乳化剂,但不限于此。

[0080] 根据本发明的一个实施例,所述b)步骤中,除了丙烯酸共聚物树脂之外,还可包括选自填充剂、增强剂、着色剂、润滑剂、稳定剂、抗氧化剂、耐热剂和紫外线稳定剂等中的任意一种或两种以上进行熔融混炼。尤其,优选添加紫外线吸收剂以赋予其耐候性。所述紫外线吸收剂的种类没有特别限制,可以是选自二苯甲酮类化合物、苯并三唑类化合物、芳香族苯甲酸酯类化合物、草酸苯胺类化合物、氰基丙烯酸酯类化合物和受阻胺类化合物等中的一种或两种以上混合物。通过使用紫外线吸收剂,选择性地吸收太阳光中的紫外线,可以防止材料被紫外线分解。

[0081] 根据本发明的一个实施例,所述b)步骤中,可通过选自熔融流延法、T型模法及压延法中的任意一种或两种以上方法进行成型。优选地,可以通过T型模法进行成型,使其具有低雾度及表面平滑性。

[0082] 所述丙烯酸层压薄膜具有优异的光学特性及表面平滑性,几乎不发生白化现象,

即使长期使用其物性也不会降低,具有优异的特性,因此可以用作窗户、门、家具和水槽等的装饰片材,装饰室内外环境。

[0083] 作为上述装饰片材的情况下,可以长期使用的时候,能够提供更清晰和鲜明的装饰图案等。

[0084] 下面将结合实施例对本发明进一步说明。所述实施例是为了进一步说明本发明,但并不因此将本发明的保护范围限制在所述实施例中。

[0085] 并且,除非本文中另有定义,本文使用的所有技术和科学术语都与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同。本文中用于说明的术语仅以有效地描述特定实施例为目的并不旨在限制本发明。

[0086] 并且,本说明书中未特别记载的添加剂的单位可以是重量百分比。

[0087] **【物性测定方法】**

[0088] 1. 透光率(%)及雾度(Haze)

[0089] 根据ASTM D1003方法,用雾度计(Hazemeter)测量。

[0090] 2. 延伸率(Tensile elongation)及拉伸强度(Tensile strength)

[0091] 根据ASTM D638测试方法,用万能试验机(UTM,Zwick)测量。

[0092] 准备宽度为10mm的试样,以50mm/min的拉伸速度,在机器方向(MD,machine direction)和机器垂直方向(TD,transverse direction)进行测量。

[0093] 3. 铅笔硬度

[0094] 根据ASTM D3363方法,在1kg负载下测量。

[0095] 4. 应力白化

[0096] 在常温下,将薄膜弯曲180度并观察白化状态,分类如下:

[0097] ○:发生显著白化。

[0098] △:发生轻微白化。

[0099] X:几乎未发生白化。

[0100] 5. 异物检查

[0101] 检测包括如灰尘的未熔化的黑点和白点,并使用NextEye公司的薄膜检查设备测量薄膜制造后运行中的薄膜。用薄膜长度方向上每1M中异物的数量表示,运行10M时发现一个异物,则表示为0.1个/1M。

[0102] 6. 厚度的平滑度

[0103] 在薄膜的整个宽度上以50mm为间隔测量薄膜的厚度,并通过下式进行计算。

[0104] 厚度偏差(%) = (厚度的最大值-厚度的最小值)/厚度的最小值 × 100

[0105] **【实施例1】**

[0106] 为了通过步骤1形成内层,将250g的离子交换水、0.002g的硫酸亚铁、0.008g的乙二胺四乙酸二钠盐、0.2g的甲醛次硫酸氢钠及2g的十二烷基硫酸钠加入到带搅拌器的5L反应器中,置换为氮气后,升温至65℃。

[0107] 升温后,将由35g的丙烯酸丁酯、5g的苯乙烯、0.3g的作为接枝剂的甲基丙烯酸烯丙酯、1g的作为交联剂的1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、0.2g的作为乳化剂的聚氧乙烯烷基醚磷酸酯钠、0.5g的作为引发剂的过氧化氢异丙苯混合而成的混合溶液经2小时进行滴加后,在80℃的条件下以200rpm搅拌1个小时,进行乳液聚合。此时得到的一次颗粒树脂的平

均颗粒大小为73nm。

[0108] 为了通过步骤2形成中间层,将一次颗粒树脂和0.1g的甲醛次硫酸氢钠依次溶于20g的蒸馏水中,并将其加入到反应器中。然后,将由9g的丙烯酸丁酯、51g的甲基丙烯酸甲酯、0.3g的甲基丙烯酸烯丙酯、1g的作为交联剂的1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、0.05g的过氧化氢异丙苯、0.04g的十二烷基硫醇混合而成的混合溶液经2小时进行滴加后,在80℃的条件下以500rpm搅拌2小时,进行乳液聚合。此时得到的二次颗粒树脂的平均颗粒大小为165nm。

[0109] 为了通过步骤3形成外层,将温度保持在80℃状态下添加0.1g的甲醛次硫酸氢钠,然后将由51g的甲基丙烯酸甲酯、9g的丙烯酸甲酯、1g的正辛硫醇、0.5g的过氧化叔丁基混合而成的混合溶液经2小时进行滴加后,在80℃条件下聚合1小时。此时得到的丙烯酸共聚物树脂的平均颗粒大小为257nm。

[0110] 为了凝聚所述丙烯酸共聚物树脂,相对于100重量份的固体树脂,加入0.02重量份的醋酸钙,在70℃条件下进行凝聚,将所得树脂粉末在蒸馏水中脱水后,在80℃条件下进行干燥而制得。

[0111] 相对于100重量份的所述丙烯酸共聚物树脂,混合1.5重量份的巴斯夫光稳定剂(Tinuvin234)作为紫外线吸收剂,在260℃条件下用T型模挤出机挤塑成型,制造厚度为70μm的丙烯酸层压薄膜。

[0112] **【实施例2】**

[0113] 将所述实施例1中一次颗粒树脂的平均大小制备为171nm,二次颗粒树脂的平均大小制备为222nm,最终丙烯酸共聚物树脂的平均颗粒大小制备为262nm,除此之外,均以与实施例1相同的方式进行。

[0114] **【实施例3】**

[0115] 将所述实施例1中一次颗粒树脂的平均大小制备为45nm,二次颗粒树脂的平均大小制备为140nm,最终丙烯酸共聚物树脂的平均颗粒大小制备为239nm,除此之外,均以与实施例1相同的方式进行。

[0116] **【实施例4】**

[0117] 使所述实施例1中的中间层组合物包括51g的丙烯酸丁酯和9g的甲基丙烯酸甲酯,以此来制备丙烯酸共聚物树脂,除此之外,均以与实施例1相同的方式进行。

[0118] **【实施例5】**

[0119] 使所述实施例1中的外层组合物包括9g的甲基丙烯酸甲酯和51g的丙烯酸甲酯,以此来制备丙烯酸共聚物树脂,除此之外,均以与实施例1相同的方式进行。

[0120] **【比较例1】**

[0121] 不进行所述实施例1中的步骤2,只进行步骤1和步骤3,制备二层结构的丙烯酸共聚物树脂,除此之外,均以与实施例1相同的方式进行。

[0122] **【比较例2】**

[0123] 不进行所述实施例1中的步骤3,只进行步骤1和步骤2,制备二层结构的丙烯酸共聚物树脂,除此之外,均以与实施例1相同的方式进行。

[0124] 混合制得的40重量百分比的丙烯酸共聚物树脂和60重量百分比的聚甲基丙烯酸甲酯后,相对于100重量份的混合物,混合1.5重量份的巴斯夫光稳定剂作为紫外线吸收剂,

在260℃条件下用T型模挤出机挤塑成型,制造厚度为72μm的丙烯酸层压薄膜。

[0125] 【比较例3】

[0126] 使用甲基丙烯酸丁酯单体代替所述实施例1中内层组合物的丙烯酸丁酯来制备丙烯酸共聚物树脂,除此之外,均以与实施例1相同的方式进行。

[0127] 【表1】

		实施 例1	实施 例2	实施 例3	实施 例4	实施 例5	比较 例1	比较 例2	比较 例3
[0128]	透光率 (%)	93	91	92	90	91	91	90	91
	雾度 (Haze, %)	0.30	0.50	0.30	0.40	0.45	0.50	0.80	0.60
	延伸率	MD 125	115	110	120	115	105	100	105
	(%)	TD 120	110	85	115	90	80	77	82
	拉伸强度	MD 330	276	340	300	310	150	230	270
	(MPa)	TD 328	251	335	288	291	145	240	245
[0129]	铅笔硬度	H	HB	H	B	B	H	HB	H
	应力白化	×	△	×	△	△	×	○	○
	异物检查	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.2	0.5	0.6
	厚度的平滑度 (%)	1	3	2	4	3	6	8	5

[0130] 如所述表1所示,可以确认,实施例中制备的丙烯酸层压薄膜具有优异的光学特性及表面平滑性,几乎未发现白化现象及异物。并且可以确认,无需添加额外的树脂,即使长期使用,其光学特性的降低率很低,因此可具有长期稳定性及耐久性。

[0131] 并且,比较实施例1至3可以确认,当所述丙烯酸共聚物树脂的内层满足20至40重量百分比、中间层满足30至50重量百分比且外层满足30至50重量百分比时,更优选地,当内层满足25至35重量百分比、中间层满足30至45重量百分比且外层满足30至45重量百分比时,具有更优异的物性,并且可以进一步抑制白化现象及异物的产生,具有优异的表面平滑度。

[0132] 并且,比较实施例1、4及5可以确认,当中间层及外层的组合物中单体含量满足10至50重量百分比的丙烯酸酯单体及50至90重量百分比的甲基丙烯酸酯单体时,更优选地,当满足10至30重量百分比的丙烯酸酯单体及70至90重量百分比的甲基丙烯酸酯单体时,不仅可以改善白化现象及异物的产生,提高表面平滑度,而且可以显著提高拉伸强度、延伸率

及铅笔硬度。

[0133] 并且,从比较例1中可以确认,利用包含不具有中间层的二层结构的丙烯酸共聚物树脂制备薄膜时,与实施例1相比,物性下降,尤其是表面平滑度显著下降。

[0134] 并且,从比较例2中可以确认,利用包含不具有外层的二层结构的丙烯酸共聚物制备薄膜时,难以单独制备薄膜,必须添加额外的树脂。由于添加额外的树脂,进而导致白化现象急剧增加、产生异物、表面平滑度下降。

[0135] 并且,从比较例3中可以确认,内层包含甲基丙烯酸酯单体,而非丙烯酸酯单体的情况下制备丙烯酸共聚物树脂时,不仅物性下降,白化现象也显著增加。

[0136] 如上所述,在本发明中,结合具体事项和有限的实施例描述了丙烯酸层压薄膜、其制备方法及利用其制备的装饰片材,但这仅用于帮助更全面地理解本发明,本发明并不受限于所述实施例,本发明所属领域的普通技术人员根据本发明的教导可以做出各种修改或调整。

[0137] 因此,本发明的精神不受限于所述实施例,不仅包括后述的权利要求,所有与权利要求具有等同或等同修改的事项都属于本发明的精神范围。