



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0114394
(43) 공개일자 2012년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 33/10 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7022906(분할)
(22) 출원일자(국제) 2004년09월09일
심사청구일자 2012년08월31일
(62) 원출원 특허 10-2006-7004729
원출원일자(국제) 2004년09월09일
심사청구일자 2009년08월31일
(85) 번역문제출일자 2012년08월31일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/029511
(87) 국제공개번호 WO 2005/023913
국제공개일자 2005년03월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-316895 2003년09월09일 일본(JP)
JP-P-2004-243720 2004년08월26일 일본(JP)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
다카마투스, 요리노부
일본 229-1185 가나가와현 사가미하라 미나미 하
시모토 3조메 8-8 스미모토 쓰리엠 리미티드
아베, 히데토시
일본 999-3737 야마가타현 히가신 오아자 오사나
기 5500 야마가타 쓰리엠 리미티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 장수길

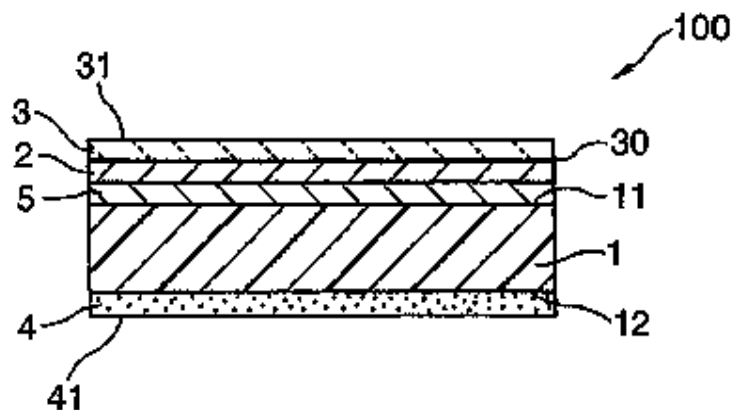
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 (메트)아크릴 필름, 및 그것을 이용한 마킹 필름 및 수용체 시트

(57) 요약

높은 인장강도 및 신장율 특성을 갖는 필름이 제공된다. (A) 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 카르복실기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 취득된, 0℃ 이상의 유리전이온도(Tg) 및 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체, 및 (B) 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 아미노기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 취득된, 0℃ 이하의 유리전이온도(Tg) 및 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체로 형성되고, 여기서 성분 (A):성분 (B)의 혼합비는 중량비 환산으로 10:90 내지 90:10인 메타크릴 필름.

대표도 - 도1



(72) 발명자

오쿠야마, 다카히데

일본 999-3737 야마가따켄 히가신 오아자 오사나기
5500 야마가따 쓰리엠 리미티드

모리, 유타카

일본 410-1327 시즈오카켄 순토군 오야마 다나가시
라 323 스미토모 쓰리엠 리미티드

특허청구의 범위

청구항 1

주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 카르복실기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체,

주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 아미노기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체, 및

상기 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 함유하는 가교제

로 형성되고, 여기서 JIS K6251에 따른 25℃에서의 인장강도가 5 MPa 이상이고, 신장율이 25% 이상이며, 착색제 수용 표면으로서의 표면, 및 그 표면에 대향하는 후면을 포함하는 (메트)아크릴 필름,

(메트)아크릴 필름의 표면 상에 수용되는 착색제, 및

(메트)아크릴 필름의 후면에 고착되어 제공되어, (메트)아크릴 필름을 피착체에 결합시키는 접착 층을 포함하는 마킹 필름.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 높은 인장강도에 부가하여, 우수한 신장율 특성을 갖는 (메트)아크릴 필름에 관한 것이다. 본 발명의 필름은 상기 특징을 가지기 때문에, 빌딩용 내장재 및 외장재, 피팅용 도형재, 및 차량용 내장재 및 외장재에서의 접착 테이프의 기재 물질로 사용될 수 있다. 그것은 또한 할로젠이 없기 때문에, 소각 중에 유해 가스를 유발하는 염화폴리비닐 수지의 대체재로도 유용하다.

배경기술

- [0002] 상술한 바와 같이, 인장강도 및 신장율 특성 간의 균형이 양호한 염화비닐 수지가 지금까지 도형 필름으로 사용되어 왔다. 그러나, 최근 치명적 독성물질, 예컨대 다이옥신 및 유해 가스, 예컨대 수소가 경우에 따라 소각 중에 유발된다는 것과 같은 문제가 지적되었다. 따라서, 염소가 없는 수지로 대체하는 것이 연구되었다.
- [0003] 그러한 문제를 해결하기 위해 아크릴 수지가 사용되고, 예를 들어 아크릴 수지로 된 기재 필름, 및 기재 필름의 표면 상에 적층된 아크릴 수지로 된 보호층을 포함하는 장식 시이트, 및 올레핀계 수지로 된 기재 필름, 및 기재 필름의 표면 상에 적층된 아크릴 수지로 된 보호층을 포함하는 장식 시이트가 개시되어 있다. 예를 들어, 일본 특허출원 공개 No. 8-48014 및 일본 특허출원 공개 No. 10-157018을 참고한다.
- [0004] 아크릴 수지가 필름으로 형성되는 경우, 생성된 필름은 딱딱하여 깨지기 쉽기 때문에 장식 시이트로 사용하기에 거의 적합하지 않다. 아크릴 수지의 취약성을 향상시키고, 아크릴 수지에 가요성을 부여하기 위해, 아크릴 고무 입자와 같은 고무 성분이 일반적으로 혼합되고, 각종 기술들이 제안되고 있다.
- [0005] 예를 들어, (A) 메틸 메타크릴레이트로 주로 구성된 단량체를 중합함으로써 수득된, 20 내지 98 중량부의 강성의 열가소성 아크릴 수지, 및 (B) 내충격성이 우수한, 다층 구조를 갖는, 2 내지 80 중량부의 중합체 입자를 포함하는 아크릴 수지 조성물이 개시되어 있다(예를 들어, 일본 특허출원 공고 No. 60-17406 및 일본 특허출원 공고 No. 60-30698을 참고한다). 다층 구조를 갖는 중합체 입자는 하기 것들을 포함하는 3층 구조를 가진다:
- [0006] (I) 25℃ 이상의 Tg를 갖는 메틸 메타크릴레이트로 주로 구성된 단량체의 유화 중합에 의해 수득된 견고성 중합체로 형성된 제1층,
- [0007] (II) 25℃ 이하의 Tg를 갖는, 45 내지 99.99 중량%의, C₁₋₈ 알킬기를 갖는 알킬 아크릴레이트, 0.1 내지 10 중량%의 다관능성 그래프팅제, 예컨대 알릴 (메트)아크릴레이트, 5 중량% 이하의 다관능성 가교제, 예컨대 디메타크릴레이트, 및 40 중량% 이하의 기타 공중합가능한 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합함으로써 형성된 제2층, 및

[0008] (III) 제2층의 존재 하에서 25℃ 이상의 Tg를 갖는 메틸 메타크릴레이트로 주로 구성된 단량체를 중합함으로써 형성된 제3층(중합체 입자는 200 내지 900 Å의 입자 직경을 가짐) [여기에서, 제1층은 다중층 구조의 5 내지 30 중량%를 차지하고, 제2층은 다중층 구조의 40 내지 85 중량%를 차지하며, 제3층은 다중층 구조의 10 내지 30 중량%를 차지함].

[0009] 그러나, 이 아크릴 수지는 높은 인장강도 및 신장율 특성을 조화시킬 수 없었다.

[0010] 아미노기를 갖는 아크릴 중합체를 카르복실기를 갖는 아크릴 중합체에 첨가함으로써 수득된 수지(일본 특허출원 공개 No. 10-310754를 참고함). 이 참고문헌은 주성분인, 탄소수 1 내지 20의 알킬 메타크릴레이트, 시클로알킬 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트 및 스티렌으로부터 선택된 단량체들 중 한 종 이상을 0.5 내지 10 중량%의 아미노기 함유의 단량체와 공중합함으로써 수득된, 40℃ 이상의 Tg 및 100,000 이하의 중량 평균 분자량을 갖는, 1 내지 40 중량%의 수지 조성물 (2)을, 주성분인, 탄소수 1 내지 12의 알킬 (메트)아크릴레이트를 0.5 내지 10 중량%의 카르복실기 함유의 단량체와 공중합함으로써 수득된, 80,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 100 중량부의 수지 조성물(1)에 첨가함으로써 수득된 접착 조성물을 개시하고 있다. 그러나, 이 조성물은 접착제이고, 필름으로 사용할 때에 인장강도가 불충분하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기 기재된 문제점들을 해결하기 위해 이루어졌으며, 본 발명의 목적은 소각 중에 유해 가스를 유발하지 않는 아크릴 중합체를 이용한, 높은 인장강도 및 신장율 특성을 갖는 필름을 제공하는 것이다. 본 발명의 필름은 2종 이상의 중합체들을 혼합함으로써 생성되나, 높은 유리전이온도를 갖는 (메트)아크릴 중합체는 생성된 필름이 높은 인장강도를 나타내도록 할 수 있으나, 낮은 유리전이온도를 갖는 (메트)아크릴 중합체는 필름의 저온 신장율 특성을 향상시킨다.

[0012] 중합체 내의 카르복실기 및 tert-아미노기는 단단한 산-염기 이온 결합을 형성하기 때문에, 중합체들 간의 혼화성이 향상되고, 이로써 생성된 필름은 강인성을 나타낼 수 있게 된다.

[0013] 또한, (메트)아크릴 중합체의 사용은 염화비닐 수지를 이용하는 필름에 비해, 우수한 내후성을 나타내는 필름을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 하기 것들을 제공한다:

[0015] (1) (A) 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 카르복실기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 0℃ 이상의 유리전이온도(Tg) 및 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체, 및

[0016] (B) 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 아미노기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 0℃ 이하의 유리전이온도(Tg) 및 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체

[0017] 로 형성되고, 여기서 성분 (A):성분 (B)의 혼합비가 중량비 환산으로 10:90 내지 90:10인 (메트)아크릴 필름.

[0018] (2) (A) 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 카르복실기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 0℃ 이하의 유리전이온도(Tg) 및 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체, 및

[0019] (B) 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 아미노기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 0℃ 이상의 유리전이온도(Tg) 및 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체

[0020] 로 형성되고, 여기서 성분 (C):성분 (D)의 혼합비가 중량비 환산으로 10:90 내지 90:10인 (메트)아크릴 필름.

[0021] (3) 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 카르복실기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체, 및

- [0022] 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 아미노기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체
- [0023] 로 형성되고, 여기서 JIS K6251에 따른 25℃에서의 인장강도가 5 MPa 이상이고, 신장율이 25% 이상인 (메트)아크릴 필름.
- [0024] (4) (A) 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 카르복실기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 0℃ 이상의 유리전이온도(Tg) 및 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체,
- [0025] (B) 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 아미노기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 0℃ 이하의 유리전이온도(Tg) 및 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체, 및
- [0026] (C) 상기 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 함유하는 가교제
- [0027] 로 형성되고, 여기서 성분 (A):성분 (B)의 혼합비가 중량비 환산으로 10:90 내지 90:10인 (메트)아크릴 필름.
- [0028] (5) (A) 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 카르복실기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 0℃ 이하의 유리전이온도(Tg) 및 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체,
- [0029] (B) 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 아미노기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 0℃ 이상의 유리전이온도(Tg) 및 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체, 및
- [0030] (C) 상기 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 함유하는 가교제
- [0031] 로 형성되고, 여기서 성분 (C):성분 (D)의 혼합비가 중량비 환산으로 10:90 내지 90:10인 (메트)아크릴 필름.
- [0032] (6) 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체, 및 카르복실기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체, 주성분인 모노에틸렌성 불포화 단량체,
- [0033] 아미노기를 갖는 불포화 단량체를 함유하는 조성물을 공중합함으로써 수득된, 10,000 이상의 중량 평균 분자량을 갖는 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체, 및
- [0034] 상기 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 함유하는 가교제
- [0035] 로 형성되고, 여기서 JIS K6251에 따른 25℃에서의 인장강도가 5 MPa 이상이고, 신장율이 25% 이상인 (메트)아크릴 필름.
- [0036] (7) (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 따른, 착색제 수용 표면으로서의 표면, 및 그 표면에 대향하는 후면을 포함하는 (메트)아크릴 필름,
- [0037] (메트)아크릴 필름의 표면 상에 수용되는 착색제, 및
- [0038] (메트)아크릴 필름의 후면에 고착되어 제공되어, (메트)아크릴 필름을 피착재에 결합시키는 접착 층
- [0039] 을 포함하는 마킹 필름.
- [0040] (8) (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 따른 (메트)아크릴 필름, 및 상기 (메트)아크릴 필름의 후면에 고착되어 제공된 접착 층을 포함하며, 정전기식 토너 인쇄에 의해 (7)에 따른 마킹 필름을 제조하는데 사용되는 수용체 시이트.

발명의 효과

- [0041] 본 발명의 (메트)아크릴 필름은 종래의 아크릴 필름에 의해서는 결코 달성된 적이 없는, 높은 인장강도 및 신장율 특성을 모두 가진다. (메트)아크릴 필름은 (메트)아크릴 물질로 되어 있기 때문에 우수한 내후성을 나타낸다. 또한, (메트)아크릴 필름은 할로겐이 없기 때문에, 소각 중에 유해 가스를 유발하는 염화폴리비닐 수지의 대체재로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 마킹 필름을 개략적으로 보여주는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명의 (메트)아크릴 필름은 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 및 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체로 형성된다. 본원에 사용되는 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 또는 메타크릴을 의미한다. 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 모노에틸렌성 불포화 단량체를 카르복실기를 갖는 불포화 단량체와 공중합함으로써 수득된다. 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 모노에틸렌성 불포화 단량체를 아미노기를 갖는 불포화 단량체와 공중합함으로써 수득된다.

[0044] 공중합은 바람직하게 라디칼 중합에 의해 수행된다. 이 경우에, 공지된 중합 방법들, 예컨대 용액 중합, 현탁 중합, 유화 중합 및 벌크 중합이 사용될 수 있다. 개시제로서, 예를 들어 과산화물, 예컨대 벤조일 과산화물, 라우로일 과산화물 및 비스(4-tert-부틸시클로헥실)퍼옥시카르보네이트; 및 아조 중합 개시제, 예컨대 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2-메틸부티로니트릴, 4,4'-아조비스-4-시아노발레리안산, 2,2'-아조비스-(2-메틸프로피온산)디메틸 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(AVN)이 사용될 수 있다. 개시제의 양은 바람직하게 단량체 혼합물 100 중량부에 대해 0.05 내지 5 중량부이다.

[0045] 본 발명의 (메트)아크릴 필름에서, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 Tg가 높은 온도, 바람직하게 0℃ 이상으로 조절되는 경우, 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 Tg는 바람직하게 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 Tg보다 낮은 온도(바람직하게 0℃ 이하)로 조절된다. 전자의 Tg가 높은 온도(바람직하게 0℃ 이하)로 조절되는 경우, 후자의 Tg는 바람직하게 낮은 온도(바람직하게 0℃ 이상)로 조절된다. 높은 Tg를 갖는 (메트)아크릴 중합체가 생성된 필름은 높은 인장강도를 나타내도록 할 수 있으며, 한편 낮은 Tg를 갖는 (메트)아크릴 중합체는 낮은 온도에서 필름의 신장율 특성을 향상시킨다.

[0046] 중합체의 중량 평균 분자량은 통상 10,000 이상, 바람직하게는 50,000 이상, 더욱 바람직하게는 100,000 이상이다. 중량 평균 분자량은 GPC법을 이용하여 폴리스티렌을 표준물질로 한 분자량을 의미한다.

[0047] (메트)아크릴 중합체를 구성하는 모노에틸렌성 불포화 단량체는 중합체의 주성분으로 사용되고, 이는 예를 들어 일반식: $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{COOR}_2$ (식 중에서, R_1 은 수소 또는 메틸기를 나타내고, R_2 는 직쇄 또는 분지형 알킬 또는 페닐기, 알콕시알킬기 또는 페녹시알킬기를 나타낸다)로 표시되는 것들; 방향족 비닐 단량체, 예컨대 스티렌, α -메틸스티렌 및 비닐톨루엔; 및 비닐 에스테르, 예컨대 초산비닐을 포함한다. 단량체의 구체적 예는 페녹시알킬 (메트)아크릴레이트류, 예컨대 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소아밀 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소노닐 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트 및 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트; 및 알콕시알킬 (메트)아크릴레이트류, 예컨대 메톡시프로필 (메트)아크릴레이트 및 2-메톡시부틸(메트)아크릴레이트를 포함한다. 원하는 유리전이온도, 인장강도 및 신장율 특성을 얻기 위해, 한 종 이상의 상기 단량체를 그 목적에 따라 사용한다.

[0048] 0℃ 이상의 Tg를 갖는 (메트)아크릴 중합체는 주성분인, 0℃ 이상의 Tg를 갖는 (메트)아크릴 단량체, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트(MMA), n-부틸 메타크릴레이트(BMA) 등을 공중합함으로써 용이하게 수득될 수 있다.

[0049] 0℃ 이하의 Tg를 갖는 (메트)아크릴 중합체는 주성분인, 0℃ 이하의 Tg를 갖는 성분, 예를 들어 에틸 아크릴레이트(EA), n-부틸 아크릴레이트(BA), 2-에틸헥실 아크릴레이트(2EHA) 등, 그것으로부터 동중합에 의해 수득된 동중합체를 공중합함으로써 용이하게 수득될 수 있다.

[0050] 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 및 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 유리전이온도(Tg)는 FOX 방정식(하기 방정식)으로 구하였다:

$$[0051] \quad 1/T_g = X_1/(T_{g1} + 273.15) + X_2/(T_{g2} + 273.15) + \dots + X_n/(T_{gn} + 273.15)$$

[0052] [여기에서,

[0053] Tg1은 성분 1로서의 동중합체의 유리전이온도를 나타내고,

[0054] Tg2는 성분 2로서의 동중합체의 유리전이온도를 나타내며,

- [0055] X1은 중합 중에 첨가된 성분 1로서의 단량체의 중량 분율을 나타내고,
- [0056] X2는 중합 중에 첨가된 성분 2로서의 단량체의 중량 분율을 나타내며,
- [0057] $X1 + X2 + \dots + Xn = 1$ (단, 각 중합체는 n개 종류의 단량체들로부터 공중합된다)].
- [0058] 모노에틸렌성 불포화 단량체와 공중합되어 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체를 형성하는, 카르복실기를 갖는 불포화 단량체의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, ω -카르복시폴리카프로락톤 모노아크릴레이트, 모노히드록시에틸 프탈레이트 (메트)아크릴레이트, β -카르복시에틸 아크릴레이트, 2-(메트)아크릴로일 옥시에틸숙신산 및 2-(메트)아크릴로일옥시에틸헥사히드로프탈산이 포함된다.
- [0059] 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 바람직하게 주성분인 80 내지 95.5 중량부의 모노에틸렌성 불포화 단량체를, 0.5 내지 20 중량부의 카르복실기를 갖는 불포화 단량체와 공중합함으로써 수득된다.
- [0060] 모노에틸렌성 불포화 단량체와 공중합되어 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체를 형성하는 불포화 단량체의 예는, 디알킬아미노알킬 (메트)아크릴레이트류, 예컨대 N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA) 및 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMAEMA); 디알킬아미노알킬 (메트)아크릴아미드, 예컨대 N,N-디메틸아미노프로필 아크릴아미드(DMAPAA) 및 N,N-디메틸아미노프로필메타크릴아미드; 및 질소 함유의 복소환을 갖는 비닐 단량체로 대표되는 tert-아미노기를 갖는 단량체, 예컨대 비닐이미다졸을 포함한다.
- [0061] 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 바람직하게 주성분인 80 내지 95.5 중량부의 모노에틸렌성 불포화 단량체를 0.5 내지 20 중량부의, 아미노기를 갖는 불포화 단량체를 공중합함으로써 수득된다.
- [0062] 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 및 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체가 상기 기재된 바대로 별도로 중합된 후, 본 발명의 (메트)아크릴 필름이 통상적 필름 형성 방법에 의해 형성될 수 있다. 구체적으로, 필름은 이 중합체들의 용액을 혼합하고, 그 혼합 용액을 라이너의 이형면에 도포하며, 건조 하에 용액을 고화시킴으로써 형성될 수 있다. 코팅 장치로서, 통상적 코터, 예컨대 바 코터, 나이프 코터, 롤 코터 및 다이 코터를 사용할 수 있다. 고화 작업은 용융 수지 성분의 냉각 작업과 동일하다. 또한, 이 필름은 용융 압출 성형 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0063] 필름의 형성에 있어 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체에 대한 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 혼합비를 변화시킴으로써, 원하는 인장강도 및 신장율 특성을 갖는 필름이 수득될 수 있다. 구체적으로, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 및 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체 중, 높은 Tg를 갖는 중합체:낮은 Tg를 갖는 중합체의 혼합비는 바람직하게 10:90 내지 90:10, 더욱 바람직하게는 20:80 내지 90:10, 가장 바람직하게는 30:70 내지 90:10의 범위 내이다. 높은 Tg를 갖는 중합체의 양을 증가시키는 것이 바람직하다.
- [0064] 필름의 형성에 있어 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 및 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체를 가교결합시키는 것이 바람직하다. 그것들을 가교결합시킴으로써, 네트워크가 형성되고, 이에 따라 그것은 저온 가요성의 향상에 기여한다. 가교결합제로서, 카르복실기와 반응할 수 있는 관능기를 함유하는 가교제가 사용된다. 구체적으로, 비스아미드(예를 들어, 3M 제조의 RD1054), 아지리진(예를 들어, 니혼 쇼쿠바이(Nihon Shokubai) 제조의 케미타이트(Chemitite) PZ33, 아베시아(Avecia) 제조의 네오크릴(NeoCryl) CX-100), 카르보다이미드(예를 들어, 니신보(Nisshinbo) 제조의 카르보다이라이트(Carbodilite) V-03, V-05, V-07), 에폭시(예를 들어, 소켄 케미칼 & 엔지니어링(Soken Chemical & Engineering) 제조의 E-AX, E-5XM, E5C)가 사용된다. 가교제의 양은 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 100 중량부에 대해, 0.1 내지 5 중량부이다.
- [0065] 본 발명의 (메트)아크릴 필름에 있어서, 인장강도는 바람직하게 3 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 15 MPa 이상, 가장 바람직하게는 30 MPa 이상이다. 인장강도가 3 MPa 미만인 경우, 생성된 필름이 피착재에 적용될 때 파단되기 쉽다는 문제가 생긴다. 본 발명의 (메트)아크릴 필름에 있어서, 신장율은 바람직하게 25% 이상, 더욱 바람직하게는 50% 이상, 가장 바람직하게는 75% 이상이다. 신장율이 25% 미만인 경우, 생성된 필름이 피착재에 적용될 때 파단되기 쉽다는 문제가 생긴다.
- [0066] 인장강도 및 신장율은 JIS K6251에 정의된 방법에 따라 하기 조건 하에서 측정된다.
- [0067] 측정 샘플의 모양: JIS K6251에 정의된 "덤벨 모양의 No. 3 시편"
- [0068] 시험 속도: 300 mm/분
- [0069] 측정 온도: 5℃ 및 25℃

- [0070] 측정 결과가 다음과 같이 요약되었다.
- [0071] 인장강도 T(단위: MPa)
- [0072] 시편의 파단에 이르기까지의 최대 인장력 F(단위: N), 및 시편의 단면적 A(단위: mm^2)를 측정한 후, 하기 방정식에 의해 인장강도를 구하였다.
- [0073] $T = F/A$
- [0074] 신장율 E(단위:%)
- [0075] 파단 시의 표시된 라인 사이의 거리 L1(단위: mm), 및 시편의 표시된 라인 사이의 거리 L0(25 mm)를 측정한 후, 하기 방정식에 의해 신장율을 구하였다.
- [0076] $E = (L1-L0)/L0 \times 100$
- [0077] 본 발명의 (메트)아크릴 필름의 두께는 특별히 제한되지 않고, 통상적 장식 시이트의 두께와 동일한 두께로 조절될 수 있다. 구체적으로, 두께는 목적에 따라 변화하나, 일반적으로 1 내지 1000 μm , 바람직하게는 5 내지 500 μm , 더욱 바람직하게는 20 내지 150 μm 의 범위 내이다. 두께가 너무 큰 경우, 기계적 강도가 감소하고, 생성된 필름이 피착체에 결합된 후 박리될 때 파단되기 쉽다. 한편 두께가 너무 크면, 필름의 가요성이 열화되기 쉽다.
- [0078] 본 발명의 (메트)아크릴 필름은 시중 입수가능한 염화비닐 필름에 비해 내후성이 우수하고, 또한 가속화 노화 시험 후의 표면 광택 유지율 및 색차도 염화비닐 필름의 그 값들과 동일하거나 그보다 양호하다.
- [0079] 하기 절차에 따라 표면 광택 유지율 및 색차를 측정한다.
- [0080] 먼저, 70:22.5:7.5(중량비)(용매: 에틸 아세테이트, 중량 평균 분자량: 360,000, Tg: -7°C)의 비율의 이소옥틸 아크릴레이트-메틸 아크릴레이트-아크릴산 공중합체의 아크릴 접착제를 제조하였다. 100 중량부의 아크릴 접착제를 1.7 중량부(고형분 함유율)의 비스아미드 가교제를 혼합함으로써 접착 조성물을 제조하여, 이를 종이 기재, 및 종이 기재의 양면에 형성되어 있는 폴리에틸렌 적층체를 포함하는 이형지 상에, 나이프 코터를 이용하여 생성된 필름이 건조 후 30 μm 의 두께를 가지도록 도포한 후, 건조시켰고, 5분 동안 90°C 에서 가열 하에 가교 결합시켰다. 이어서, 측정되는 필름, 예컨대 (메트)아크릴 필름을 그 위에 적층하여 시편을 수득하였다. 시편을 1 mm 두께의 알루미늄판(A5082P)에 적용하여, 다이플라 윈테스 컴퍼니(DAIPLA WINTES CO., LTD.) 제조의 웨더로미터(KU-R5C1-A)에서 200 시간 동안 방치한 후, 표면 광택 유지율 및 색차를 측정하였다. 시편에 60 mW/cm^2 의 양으로 광 조사하면서, 60°C 의 온도 및 50%의 습도에서 4시간 동안의 점등(lightening), 및 40°C 의 온도 및 98%의 습도에서 4시간 동안의 소등(lights-out) 사이클을 반복하였다.
- [0081] 휴대용 광택계(무라카미 컬러 리서치 라보라토리(MURAKAMI COLOR RESEARCH LABORATORY) 제조의 GMX-202)를 이용하여, 60° 표면 광택도를 측정하였다. 하기 방정식에 의해 표면 광택 유지율을 계산하였다.
- [0082] $[\text{표면 광택 유지율}(\%)] = \{[\text{조광 후의 표면 광택도}] - [\text{조광 전의 표면 광택도}]\} \times 100$
- [0083] 색차계(니폰 덴쇼쿠 컴퍼니(NIPPON DENSHOKU Co., Ltd.) 제조의 $\Sigma 90$)를 이용하여, L^* , a^* 및 b^* 를 측정하였다. 하기 방정식에 의해 색차를 계산하였다:
- [0084] $[\text{색차}] = [(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2]^{1/2}$
- [0085] (여기에서, L_1^* , a_1^* 및 b_1^* 은 조광 전에 측정된 값이고, L_2^* , a_2^* 및 b_2^* 는 조광 후에 측정된 값이다).
- [0086] 은폐 성질이 필요한 경우, 필름에 은폐 안료를 첨가할 수 있다. 필요한 경우, 필름의 목적에 따라, 하나 이상의 통상적으로 공지된 첨가제, 예컨대 산화방지제, 자외선흡수제, 광안정화제, 가소화제, 윤활제, 대전방지제, 난연제 및 충전제가 첨가될 수 있다.
- [0087] 마킹 필름
- [0088] 본 발명의 마킹 필름의 바람직한 예가 도 1과 관련하여 기술될 것이다. 도 1은 본 발명의 마킹 필름을 개략적으로 보여주는 단면도이다. 마킹 필름(100)에서의 (메트)아크릴 필름(1)은 표면(11) 및 후면(12)을 가지고, 표면(11) 상에 수용되는 착색제, 즉 토너(2)를 수용한다. 토너가 떨어지는 것을 방지하기 위해, 보호 필름(3)이

필름의 표면 상에 제공될 수 있다. 이 경우, 토너(2)가 보호 필름(3)을 통해, 보호 필름(3)의 최외면(31)으로부터 가시상을 형성한다. 또한, 토너(2)와 (메트)아크릴 필름(1) 간의 접착이 (메트)아크릴 필름(1)의 표면(11) 상에 수용체 층(5)을 제공함으로써 증진될 수 있다.

[0089] (메트)아크릴 필름(1)의 후면(12) 상에, 접착 층(4)이 고착되어 제공된다. 접착 층은 통상 평평한 접착 면을 형성하나, 그것은 불균일한 접착 면을 가질 수 있다. 접착 층(4)의 불균일한 접착 면(41) 상에, 돌출부(도시되지 않음), 및 돌출부를 둘러싸는 함몰부(도시되지 않음)가 형성된다. 접착 면의 불균일성은, 접착 시이트가 피착재에 결합될 때, 접착 시이트의 가장자리로의 연결 통로를 형성할 수 있는 홈을 포함하도록 고안된다.

[0090] (메트)아크릴 필름(1)으로서, 상기 (메트)아크릴 필름이 사용된다. 착색제는 통상 토너 또는 잉크이다. 토너는 바인더 수지, 및 바인더 수지 내에 분산된 안료를 포함한다. 바인더 수지는 염화비닐-초산비닐 공중합체, 아크릴 수지 및 폴리에스테르 수지로 구성된 군으로부터 선택되는 한 종 이상의 혼합물로 구성된다.

[0091] 전체 보호 필름(3)은 광투과율 성질을 가진다. 광투과율은 통상 60% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 특히 바람직하게는 80% 이상이다. 본원에 사용되는 용어 "광투과율"은 550 nm의 파장을 갖는 빛을 이용하여, 분광계, 또는 광도계로도 작용하는 색차계에 의해 측정되는 전체 광투과율을 의미한다.

[0092] 보호 필름(3)은 바람직하게 높은 투명도를 갖는 수지 필름으로 되어 있다. 수지 필름의 수지는, 예를 들어 불소계 수지, 프탈레이트 폴리에스테르(예컨대, PET 및 PEN), 아크릴 수지 및 석유-내성 수지를 포함한다. 불소계 수지는 불소 단량체를 중합함으로써 수득되는 중합체이다. 불소 단량체는, 예를 들어 불소 에틸렌 단량체, 예컨대 불화비닐리덴, 육불화프로필렌, 사불화에틸렌 및 사불화염화에틸렌을 포함한다. 불소 단량체에 부가하여, 메타크릴레이트류, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 및 부틸 메타크릴레이트; 및 아크릴레이트류, 예컨대 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트로부터 선택되는 공중합가능한 단량체들 중 한 종 이상을 혼합할 수 있다. 또한, 보호 필름은 불소 수지를 아크릴 수지를 배합함으로써 수득된 수지 조성물로 될 수 있다. 보호 필름의 두께는 통상 5 내지 120 μm , 바람직하게는 10 내지 100 μm 의 범위 내이다.

[0093] 보호 필름(30)을 위한 접착 층은 통상 보호 필름(3)을 (메트)아크릴 필름(1)에 결합시키는데 사용된다. 보호 필름(30)을 위한 접착 층의 접착제는 구체적으로 제한되지 않으나, 통상 하기 이유로 접착 중합체를 함유하는 감압성 접착제이다. 즉, 감압성 접착제는 (메트)아크릴 필름의 표면(11)에서의 토너(2)에 의해 형성된 불균일성에 만족스럽게 순응하고, 이로써 보호 필름(3) 및 (메트)아크릴 필름(1)이 그 사이에 버블을 남기지 않으면서 서로 밀접히 접촉되는 것이 가능해진다. 버블이 가시성을 저해하기 때문에 버블을 남기지 않는 것이 바람직하다. 보호 필름(30)을 위한 접착 층의 두께는 통상 20 내지 100 μm , 바람직하게는 25 내지 80 μm 의 범위 내이다.

[0094] 수용체 층(5)을 구성하는 수지는 구체적으로 제한되지 않고, 아크릴 중합체, 폴리올레핀, 폴리비닐 아세탈 및 페녹시 수지가 사용될 수 있다. 수용체 층을 구성하는 수지의 유리전이온도는 통상 0 내지 100°C의 범위 내이다. 수용체 층의 유리전이온도가 너무 높은 경우, 토너 전달성이 저하되고, 선명한 상이 수득되지 않을 수 있다. 또한, 수용체 층의 유리전이온도가 너무 높은 경우, 전체 마킹 필름의 가요성이 저하될 수 있다. 수용체 층의 유리전이온도는 착색제를 수용하는 표면의 상온에서의 접착성을 효과적으로 저하시키기 위해, 바람직하게 0°C 이상으로 조정된다. 결과적으로, 보호 필름을 이용하여 코팅하기 전에, 마킹 필름 전구체와 수용체 시이트가 달라붙는 것을 효과적으로 방지할 수 있게 된다. 그러므로, 물 형태로 저장된 후, 물은 폴리머로서 용이하게 사용될 수 있다. 수용체 층의 두께는 통상 20 내지 50 μm , 바람직하게는 5 내지 40 μm 의 범위 내이다.

[0095] 접착 층(4)의 접착제는 구체적으로 제한되지 않으나, 통상은 접착 중합체를 함유하는 감압성 접착제이다. 감압성 접착 층으로서, 예를 들어 접착 중합체를 함유하는 단일층 감압성 접착 필름, 및 2개 감압성 층을 포함하는 이중 코팅 접착 시이트가 바람직하게 사용된다.

[0096] 접착 층(4)은 접착 중합체를 함유하는 접착제의 코팅 필름으로 될 수 있다. 바람직한 접착제는 접착 중합체, 및 접착 중합체를 함유하는 가교제를 포함한다. 본원에 사용되는 용어 "접착 중합체"는 상온(약 25°C)에서 접착성을 나타내는 중합체를 가리킨다. 접착 중합체로서, 예를 들어 아크릴 중합체, 폴리우레탄, 폴리올레핀 및 폴리에스테르가 사용될 수 있다.

[0097] 접착 중합체의 합성의 한 예가 아크릴 중합체로서 설명될 것이다. 먼저, 극성 (메트)아크릴 단량체, 예컨대 아크릴 불포화 산(예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 또는 말레산) 또는 아크릴로니트릴이 제1 단량체로 제조된다. 제1 단량체를 제2 단량체로서의 아크릴 단량체와 혼합하여, 단량체 혼합물을 제조한다. 제2 단량체

로서, 알킬 아크릴레이트류, 예를 들어 이소옥틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-메틸부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 이소노닐 아크릴레이트를 사용할 수 있다. 용액 중합, 유화 중합 또는 벌크 중합 방법을 사용하여, 소정의 분자량을 갖는 접착 중합체가 상기와 같이 제조된 혼합물로부터 합성된다.

[0098] 접착 중합체를 가교결합하는 경우에 가교제를 사용할 때, 가교제의 양은 가교제의 종류에 따라 다양하나, 통상 접착 중합체 100 중량부에 대해 0.02 내지 2 중량부, 바람직하게는 0.03 내지 1 중량부의 범위 내이다. 가교제로서, 예를 들어 이소시아네이트 화합물, 멜라민 화합물, 폴리(메트)아크릴레이트 화합물, 에폭시 화합물 및 아미드 화합물, 비스아미드 화합물[이염기산의 비스아지리딘 유도체, 예컨대 이소프탈로일비스(2-메틸아지리딘)]이 사용될 수 있다.

[0099] 접착 층의 유리전이온도(Tg)는 바람직하게 -50 내지 0℃, 더욱 바람직하게는 -45 내지 -5℃의 범위 내이다. 접착 층의 Tg가 너무 높은 경우, 피착재와 마킹 필름 간의 접착이 저하되기 쉽다. 한편, 접착 층의 Tg가 너무 낮은 경우, 마킹 필름이 물 형태로 저장될 때, 접착제가 물의 측부로부터 새어나오고, 상호 접촉된 마킹 필름이 달라붙는 것이 방지되지 않을 수 있다. Tg는 동적 점탄성 측정 장치(레오메트릭스 사이언티픽 인코포레이티드(Rheometrics Scientific Inc.) RDA-II)를 이용함으로써 측정된 Tan δ로부터 구해진 값이다. 측정은 1 라디안/초(비틀림 모드)의 전단율, -60 내지 100℃ 범위에서의 가열, 및 5℃/초의 가열 속도의 조건 하에 수행되었다. 시편의 두께는 통상 1 내지 2 mm이다.

[0100] 보호 필름의 두께는 통상 5 내지 200 μm, 바람직하게는 20 내지 100 μm, 더욱 바람직하게는 25 내지 80 μm의 범위 내이다. 본 발명의 효과가 저해되지 않는 한, 첨가제, 예컨대 점착화제, 탄성 미소구, 접착 중합체 미소구, 결정성 중합체, 무기 분말 및 자외선 흡수제가 첨가될 수 있다.

[0101] 접착 층(4)은 통상 평평한 접착 면을 가지나, 상기 기재된 바와 같이 불균일한 접착 면을 가질 수 있다. 불균일한 접착 면을 형성하는 방법의 한 예가 기술될 것이다.

[0102] 먼저, 소정의 불균일한 구조의 이형면을 갖는 라이너를 제조한다. 접착 중합체를 함유하는 코팅 조성물(접착 시이트의 접착 층을 형성하기 위한 접착 코팅 조성물)을 라이너의 이형면에 적용한 후, 건조시켜, 접착 층을 형성한다. 결과적으로, 라이너의 불균일한 표면의 네가티브 구조가 라이너와 접촉되는 접착 층의 표면에 부여된다. 이 접착 면은 후속하여 접착 시이트의 접착 면으로 작용하여, 접착 면 상에 소정의 구조(포지티브 구조)를 갖는 불균일한 접착 면을 형성한다. 접착 면의 불균일성은 상술한 바와 같이 접착 시이트가 피착재에 결합될 때, 접착 시이트의 가장자리에 연결 통로를 형성할 수 있는 홈을 포함하도록 고안된다.

[0103] 버블이 마킹 필름의 적용 중에 포획되는 것을 방지하는 것이 가능한 한, 규칙적 또는 불규칙적 모양을 갖는 접착 층의 표면에서의 홈이 규칙적 또는 불규칙적 패턴으로 접착 층 상에 배치되어, 규칙적 패턴을 갖는 홈을 제공할 수 있다. 상호 일반적으로 평행한 복수개의 홈이 형성될 때, 홈들 간의 거리는 바람직하게 10 내지 2,000 μm이다. 홈의 깊이(수용체 필름의 두께 방향으로 측정된, 홈의 바닥과 접착 면 사이의 거리)는 통상 10 내지 100 μm이다. 또한, 홈의 모양은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 구체적으로 제한되지 않는다. 예를 들어, 홈은 일반적으로 접착 면에 수직하는 방향으로 직사각형, 사다리형, 반원형 또는 반타원형의 단면을 가질 수 있다. 대안적으로, 홈은 불규칙한 단면을 가질 수 있다.

[0104] 마킹 필름(100)은 하기 방식으로 제조될 수 있다. 먼저, 상기 (메트)아크릴 필름(1)이 제조된다. 마킹 필름(100)이 수용체 층(5)을 포함하는 경우, 수용체 층이 라이너 상에 형성되고, 그 후 (메트)아크릴 필름이 라이너를 갖는 수용체 층 상에 형성된다. 이 경우, 본 발명의 효과가 저해되지 않는 한, 예를 들어 프라이머 층 또는 접착 층이 (메트)아크릴 필름(1)과 수용체 층(5) 사이에 제공될 수 있다.

[0105] 이어서, 접착 층(4)은 (메트)아크릴 필름(1)의 후면과 밀접히 접촉되게 된다. 접착제를 함유하는 코팅 용액은 라이너의 이형면에 적용되고, 건조되어, 라이너를 갖는 접착 층을 형성하고, 이어서, 라이너를 갖는 접착 층을 (메트)아크릴 필름(1)의 후면에 적층함으로써, 접착 층이 (메트)아크릴 필름의 후면에 밀접하게 접촉되도록 한다.

[0106] 이어서, 토너(2)에 의해 상이 (메트)아크릴 필름(1)의 표면에 형성되고, 보호 필름(3)이 임의적으로 그 위에 제공되어, 이로써 본 발명의 마킹 필름(100)을 완성할 수 있게 된다. 토너(2)를 (메트)아크릴 필름(1)의 표면에 전달함으로써 상이 형성되는 경우, 통상적 인쇄 방법을 이용하여 토너를 전달함으로써 상이 형성된다. 정전기식 인쇄 방법을 이용하는 경우, 상은 전달 매체라고 칭해지는 일시적 캐리어 상에 일시적으로 형성된 후, 가압 하 가열에 의해 (메트)아크릴 필름(1)의 표면에 상이 전달된다.

[0107] 마킹 필름의 두께는 통상 30 내지 1500 μm, 바람직하게는 50 내지 950 μm의 범위 내이다. 두께가 너무 작은 경

우, 기계적 강도가 감소하고, 마킹 필름이, 피착재에 결합된 후 다시 박리될 때 파단되기 쉽다. 한편, 두께가 너무 큰 경우, 마킹 필름의 가요성이 저하되기 쉽다.

[0108] 수용체 시이트

[0109] 본 발명의 수용체 시이트는 접착 층을 갖는 필름으로서, 이는 토너와 같은 착색제가 적용되는 (메트)아크릴 필름, 및 (메트)아크릴 필름을 피착재에 결합시키는 접착 층을 포함한다. 즉, 수용체 시이트는 토너(2) 및 보호 필름(3)을 포함하지 않고, (메트)아크릴 필름(1) 및 접착 층(4)으로 구성된다. 그러므로, (메트)아크릴 필름 및 접착 층은 마킹 필름의 구성과 동일한 구성을 가질 수 있고, 또한 동일한 형성 방법이 사용될 수 있다.

[0110] 수용체 시이트의 총 두께는 통상 5 내지 1200 μm , 바람직하게는 25 내지 700 μm 의 범위 내이다. 두께가 너무 작은 경우, 기계적 강도가 감소하고, 수용체 시이트가, 마킹 필름이 피착재에 결합된 후 박리될 때, 파단되기 쉽다. 한편, 두께가 너무 큰 경우, 수용체 시이트를 포함하는 마킹 필름의 가요성이 열화되기 쉽다.

[0111] [실시예]

[0112] 실시예 1

[0113] 하기 절차에 따라, 본 발명의 (메트)아크릴 필름을 제조하였다.

[0114] 먼저, 94 중량부의 메틸 메타크릴레이트(MMA) 및 6 중량부의 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)를 150 중량부의 메틸 에틸 케톤(MEK)에 용해시켰고, 0.5 중량부의 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(AVN)을 중합 개시제로서 첨가한 후, 혼합물을 50℃에서 20시간 동안 질소 대기 중에서 반응시켜, 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 수득하였다. 생성된 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 120,000의 중량 평균 분자량, 및 98℃의 Tg를 가졌다.

[0115] 이어서, 94 중량부의 n-부틸 아크릴레이트(BA) 및 6 중량부의 아크릴산(AA)을 사용한 것을 제외하고는 상기 기재된 바와 동일한 방식으로, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 생성된 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 260,000의 중량 평균 분자량 및 -49℃의 Tg를 가졌다.

[0116] 아민기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 80:20으로 조정하기 위해 교반 하에 혼합한 후, 나이프 코터를 이용하여 생성된 용액을 38 μm 이형 폴리에스테르 캐리어 필름(상표명 퓨렉스(Purex)TM A-71으로 데이진 리미티드(TEIJIN LIMITED)에 의해 제조됨) 상에 적용하여, 생성된 필름이 건조 후 50 μm 의 두께가 되도록 한 후, 100℃에서 20분 동안 건조시켜, (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

[0117] 생성된 필름에 대해, JIS K6251에 정의된 방법에 따라, 5℃ 및 25℃의 온도 및 300 mm/분의 시험 속도의 조건 하에 인장 시험을 행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0118] 실시예 2

[0119] 아민기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 70:30로 조정하기 위해 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로, (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

[0120] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0121] 필름에 대해, 표면 광택 유지율(%) 및 색차를 측정하였다. 결과가 표 2에 나와 있다.

[0122] 실시예 3

[0123] 아민기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 60:40으로 조정하기 위해 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로, (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

[0124] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0125] 실시예 4

[0126] 아민기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 50:50으로 조정하기 위해 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로, (메트)아크릴 필름을 수

득하였다.

[0127] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0128] 필름에 대해, 표면 광택 유지율(%) 및 색차를 상기 기재된 바와 동일한 방식으로 측정하였다. 결과가 표 2에 나와 있다.

[0129] 실시예 5

[0130] 아민기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 40:60으로 조정하기 위해 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로, (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

[0131] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0132] 필름에 대해, 표면 광택 유지율(%) 및 색차를 상기 기재된 바와 동일한 방식으로 측정하였다. 결과가 표 2에 나와 있다.

[0133] 실시예 6

[0134] 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 이어서, 94 중량부의 에틸 아크릴레이트(EA) 및 6 중량부의 아크릴산(AA)을 단량체로서 사용한 것을 제외하고는 상기 기재된 바와 동일한 방식으로, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 생성된 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체가 260,000의 중량 평균 분자량, 및 -17℃의 Tg를 가졌다.

[0135] 아민기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 55:45(중량비)로 조정하기 위해 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

[0136] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0137] 실시예 7

[0138] 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다.

[0139] 이어서, 90 중량부의 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 및 10 중량부의 아크릴산(AA)을 단량체로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 생성된 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 450,000의 분자량 및 -60℃의 Tg를 가졌다.

[0140] 아민기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 65:35(중량비)로 조정하기 위해 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

[0141] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0142] 실시예 8

[0143] 64 중량부의 메틸 메타크릴레이트(MMA), 30 중량부의 n-부틸 아크릴레이트(BA) 및 6 중량부의 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)를 단량체로서 사용한 것을 제외하고는 상기 기재된 바와 동일한 방식으로, 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 생성된 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 260,000의 중량 평균 분자량 및 32℃의 Tg를 가졌다.

[0144] 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 아민기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 80:20(중량비)로 조정하기 위해 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

[0145] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0146] 실시예 9

[0147] 아민기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 65:35로 조정하기 위해 교반 하에 혼합한 것을 제외하고는 실시예 8에서와 동일한 방식으로, (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

- [0148] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.
- [0149] 실시예 10
- [0150] 먼저, 95 중량부의 메틸 메타크릴레이트(MMA) 및 5 중량부의 메타크릴산(MAA)을 150 중량부의 메틸 에틸 케톤(MEK)에 용해시켰고, 0.5 중량부의 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(AVN)을 중합 개시제로서 첨가한 후, 혼합물을 50℃에서 20시간 동안 질소 대기 중에서 반응시켜, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 수득하였다. 생성된 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 160,000의 중량 평균 분자량을 가졌고, 110℃의 Tg를 가졌다.
- [0151] 이어서, 90 중량부의 n-부틸 아크릴레이트(BA) 및 10 중량부의 디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA)을 단량체로서 사용한 것을 제외하고는 상기 기재된 바와 동일한 방식으로, 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 생성된 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 160,000의 중량 평균 분자량 및 -50℃의 Tg를 가졌다.
- [0152] 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 55:45로 조정하기 위해 교반 하에 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로, (메트)아크릴 필름을 수득하였다.
- [0153] 생성된 필름에 대해, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.
- [0154] 실시예 11
- [0155] 실시예 10에서와 동일한 방식으로, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 이어서, 94 중량부의 n-부틸 아크릴레이트(BA) 및 6 중량부의 디메틸아미노프로필아크릴아미드(DMAPAA)을 단량체로서 사용한 것을 제외하고는 상기 기재된 바와 동일한 방식으로, 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 생성된 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 210,000의 중량 평균 분자량 및 -49℃의 Tg를 가졌다.
- [0156] 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 50:50으로 조정하기 위해 교반 하에 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로, (메트)아크릴 필름을 수득하였다.
- [0157] 생성된 필름에 대해, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.
- [0158] 실시예 12
- [0159] 55 중량부의 메틸 메타크릴레이트(MMA), 40 중량부의 n-부틸 아크릴레이트(BMA) 및 5 중량부의 메타크릴산(MAA)을 단량체로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 11에서와 동일한 방식으로, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 생성된 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 170,000의 중량 평균 분자량 및 69℃의 Tg를 가졌다.
- [0160] 실시예 11에서와 동일한 방식으로, 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 75:25로 조정하기 위해 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을 수득하였다.
- [0161] 생성된 필름에 대해, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.
- [0162] 실시예 13
- [0163] 95 중량부의 n-부틸 메타크릴레이트(BMA) 및 5 중량부의 메타크릴산(MAA)을 단량체로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 생성된 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 170,000의 중량 평균 분자량 및 26℃의 Tg를 가졌다.
- [0164] 92.5 중량부의 n-부틸 아크릴레이트(BA) 및 7.5 중량부의 1-비닐이미다졸(Vim)을 단량체로서 사용한 것을 제외하고는 상기 기재된 바와 동일한 방식으로, 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 생성된 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 270,000의 중량 평균 분자량 및 -45℃의 Tg를 가졌다.
- [0165] 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액:아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 80:20로 조정하기 위해 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을

수득하였다.

- [0166] 생성된 필름에 대해, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.
- [0167] 실시예 14
- [0168] 79 중량부의 메틸 메타크릴레이트(MMA), 15 중량부의 n-부틸 아크릴레이트(BA) 및 6 중량부의 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)를 단량체로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 생성된 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 75,000의 중량 평균 분자량 및 63℃의 Tg를 가졌다.
- [0169] 100 중량부의 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 당, 100 중량부의 아민기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액, 실시예 1과 동일한 방식으로 제조된, 90 중량부의 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액, 및 0.5 중량부의 가교제 A(비스아미드, 3M 제조의 RD1054)를 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을 수득하였다.
- [0170] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.
- [0171] 필름에 대해, 표면 광택 유지율(%) 및 색차를 상기 기재된 바와 동일한 방식으로 측정하였다. 결과가 표 2에 나와 있다.
- [0172] 이어서, 70 중량부의 이소옥틸 아크릴레이트, 22.5 중량부의 메틸 아크릴레이트 및 7.5 중량부의 아크릴산으로부터 중합체를 제조하였다. 생성된 중합체는 36,000의 중량 평균 분자량 및 -7℃의 Tg를 가졌다. 이 중합체의 MEK 용액 및 비스아미드 가교제를 100:1.7의 고체 비로 혼합하여, 접착 조성물을 제조하였다. 접착 조성물을 나이프 코터를 이용하여 양면 폴리에틸렌 적층 이형 라이너 상에 코팅하여, 생성된 필름이 건조 후에 30 μ m를 가지도록 한 후, 90℃에서 5분 동안 건조시켜, 접착 층을 건조시키고 가교결합시켰다. 이어서, 상기 접착 층 및 상기 아크릴 필름을 적층하여, 마킹 필름을 수득하였다.
- [0173] 트라이던트(Trident) 전달 매체(3M 제조) 상에 스카치프린트(Scotchprint) 9512 정전기식 프린터 시스템을 이용하여, 열전달성 디지털 상을 제조하였다. 그 다음, 오르카(Orca) III 열 라미네이터(3M 제조)를 이용하여, 상기 디지털 상을 상기 수용체 층 상에 열전달시켰다. 오르카 III의 작동 조건은 135℃의 상부 롤, 50℃의 하부 롤 온도, 70 cm/분의 작동 속도, 및 60 psi의 롤 넘 압력이었다. 트라이던트의 종이 캐리어를 제거하였다. 토너 상이 완벽하게 전달되었음이 확인되었다. 토너와 수용체 간의 중첩 접착의 시험으로서, 100개 체커를 토너 표면 상에 절단하였고, 3M 제조의 #610 테이프에 상기 체커를 적층시킨 후, 테이프를 빨리 스트리핑하였다. 체커의 전달이 #610 테이프에서 발견되지 않았다. 토너와 수용체 간의 중첩 접착이 양호함이 확인되었다.
- [0174] 실시예 15
- [0175] 실시예 14에서와 동일한 방식으로, (메트)아크릴 중합체의 용액을 제조하였다. 100 중량부의 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 당, 100 중량부의 (메트)아크릴 중합체 용액, 90 중량부의 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액, 및 0.5 중량부의 가교제 B(카르보다이미드, 니신보(Nisshinbo) 제조의 카르보다이미드 V-07, 톨루엔 용액, NCO%=0.01%, 카르보다이미드(NCN) 당량 중량: 200)를 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을 수득하였다.
- [0176] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.
- [0177] 필름에 대해, 표면 광택 유지율(%) 및 색차를 상기 기재된 바와 동일한 방식으로 측정하였다. 결과가 표 2에 나와 있다.
- [0178] 실시예 14에서의 접착 조성물, 및 상기 아크릴 필름을 적층하여, 마킹 필름을 수득하였다. 실시예 14에서와 동일한 방식으로, 열전달성 디지털 상 시험을 수행하였다. 토너 상이 완벽하게 전달되었음이 확인되었다. #610 테이프 스냅 시험에서, 체커의 전달이 발견되지 않았다. 토너와 수용체 간의 중첩 접착이 양호함이 확인되었다.
- [0179] 실시예 17
- [0180] 실시예 14에서와 동일한 방식으로, (메트)아크릴 중합체의 용액을 제조하였다. 100 중량부의 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 당, 100 중량부의 (메트)아크릴 중합체 용액, 90 중량부의 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액, 및 1.0 중량부의 가교제 C(니혼 쇼쿠바이 제조의 케미타이트 PZ33(2,2'-비스히드록시메틸부

탄올-트리스[3-(1-아지리디닐)프로피오네이트]), 분자량: 425)를 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

- [0181] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.
- [0182] 필름에 대해, 표면 광택 유지율(%) 및 색차를 상기 기재된 바와 동일한 방식으로 측정하였다. 결과가 표 2에 나와 있다.
- [0183] 실시예 14에서의 접착 조성물, 및 상기 아크릴 필름을 적층하여, 마킹 필름을 수득하였다. 실시예 14에서와 동일한 방식으로 열전달성 디지털 상 시험을 수행하였다. 토너 상이 완벽하게 전달되었음이 확인되었다. #610 테이프 스냅 시험에서, 체크의 전달이 발견되지 않았다. 토너와 수용체 간의 중첩 접착이 양호함이 확인되었다.
- [0184] 실시예 17
- [0185] 실시예 14에서와 동일한 방식으로, (메트)아크릴 중합체의 용액을 제조하였다. 100 중량부의 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 당, 100 중량부의 (메트)아크릴 중합체 용액, 90 중량부의 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액, 및 1.0 중량부의 가교제 D(소켄 케미칼& 엔지니어링 제조의 E-AX, 에폭시 가교제)를 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을 수득하였다.
- [0186] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.
- [0187] 필름에 대해, 표면 광택 유지율(%) 및 색차를 상기 기재된 바와 동일한 방식으로 측정하였다. 결과가 표 2에 나와 있다.
- [0188] 실시예 14에서의 접착 조성물, 및 상기 아크릴 필름을 적층하여, 마킹 필름을 수득하였다. 실시예 14에서와 동일한 방식으로 열전달성 디지털 상 시험을 수행하였다. 토너 상이 완벽하게 전달되었음이 확인되었다. #610 테이프 스냅 시험에서, 체크의 전달이 발견되지 않았다. 토너와 수용체 간의 중첩 접착이 양호함이 확인되었다.
- [0189] 실시예 18
- [0190] 77 중량부의 메틸 메타크릴레이트(MMA), 15 중량부의 n-부틸 아크릴레이트(BA), 6 중량부의 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMAEMA), 및 2 중량부의 아크릴산(AA)을 단량체로서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 생성된 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 75,000의 중량 평균 분자량 및 63°C의 Tg를 가졌다.
- [0191] 100 중량부의 아민기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액, 90 중량부의, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 제조된, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액을 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을 수득하였다.
- [0192] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.
- [0193] 필름에 대해, 표면 광택 유지율(%) 및 색차를 상기 기재된 바와 동일한 방식으로 측정하였다. 결과가 표 2에 나와 있다.
- [0194] 실시예 14에서의 접착 조성물, 및 상기 아크릴 필름을 적층하여, 마킹 필름을 수득하였다. 실시예 14에서와 동일한 방식으로 열전달성 디지털 상 시험을 수행하였다. 토너 상이 완벽하게 전달되었음이 확인되었다. #610 테이프 스냅 시험에서, 체크의 전달이 발견되지 않았다. 토너와 수용체 간의 중첩 접착이 양호함이 확인되었다.
- [0195] 실시예 19
- [0196] 실시예 18에서와 동일한 방식으로, (메트)아크릴 중합체의 용액을 제조하였다. 100 중량부의 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 당, 100 중량부의 (메트)아크릴 중합체 용액, 90 중량부의 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액, 및 0.5 중량부의 가교제 A를 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을 수득하였다.
- [0197] 생성된 필름에 대해, 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.
- [0198] 필름에 대해, 표면 광택 유지율(%) 및 색차를 상기 기재된 바와 동일한 방식으로 측정하였다. 결과가 표 2에

나와 있다.

[0199] 실시예 14에서의 접착 조성물, 및 상기 아크릴 필름을 적층하여, 마킹 필름을 수득하였다. 실시예 14에서와 동일한 방식으로 열전달성 디지털 상 시험을 수행하였다. 토너 상이 완벽하게 전달되었음이 확인되었다. #610 테이프 스냅 시험에서, 체커의 전달이 발견되지 않았다. 토너와 수용체 간의 중첩 접착이 양호함이 확인되었다.

[0200] 비교예 1

[0201] 하기 절차에 따라, 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체들의 혼합물로 된 필름을 제조하였다.

[0202] 먼저, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 이어서, 실시예 10에서와 동일한 방식으로 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 상기 2종의 아미노기 함유의 (메트)아크릴 중합체 용액의 고형분 함유율을 80:20로 조정하기 위해 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

[0203] 생성된 필름에 대해, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 인장 시험을 행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0204] 비교예 2

[0205] 하기 절차에 따라, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체 및 BA 동중중합체의 혼합물로 된 필름을 제조하였다.

[0206] 먼저, 94 중량부의 메틸 메타크릴레이트(MMA) 및 5 중량부의 아크릴산(AA)을 150 중량부의 메틸 에틸 케톤(MEK)에 용해시켰고, 0.5 중량부의 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(AVN)을 중합 개시제로서 첨가한 후, 혼합물을 50℃에서 20시간 동안 질소 대기 중에서 반응시켜, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 수득하였다. 생성된 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체는 160,000의 중량 평균 분자량 및 105℃의 Tg를 가졌다.

[0207] 이어서, 100 중량부의 n-부틸 아크릴레이트(BA)를 150 중량부의 메틸 에틸 케톤(MEK)에 용해시켰고, 0.5 중량부의 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(AVN)을 중합 개시제로서 첨가한 후, 혼합물을 50℃에서 20시간 동안 질소 대기 중에서 반응시켜, BA 동중중합체의 MEK 용액을 수득하였다. 상기 2종의 중합체 용액들의 고형분 함유율을 80:20로 조정하기 위해 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

[0208] 생성된 필름에 대해, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0209] 비교예 3

[0210] 하기 절차에 따라, 2종의 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체들의 혼합물로 된 필름을 제조하였다.

[0211] 먼저, 비교예 2에서와 동일한 방식으로, 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 이어서, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 카르복실기 함유의 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 제조하였다. 상기 2종의 중합체 용액들의 고형분 함유율을 80:20로 조정하기 위해 교반 하에 혼합한 후, 실시예 1에서와 동일한 방식으로, (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

[0212] 생성된 필름에 대해, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0213] 비교예 4

[0214] 하기 절차에 따라, 카르복실기 및 아미노기를 갖는 (메트)아크릴 중합체로 된 필름을 제조하였다.

[0215] 먼저, 65.8 중량부의 메틸 메타크릴레이트(MMA), 4.2 중량부의 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMAEMA), 28.2 중량부의 n-부틸 아크릴레이트(BA) 및 1.8 중량부의 아크릴산(AA)을 150 중량부의 메틸 에틸 케톤(MEK)에 용해시켰고, 0.5 중량부의 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(AVN)을 중합 개시제로서 첨가한 후, 혼합물을 50℃에서 20시간 동안 질소 대기 중에서 반응시켜, 카르복실기 및 아미노기를 갖는 (메트)아크릴 중합체의 MEK 용액을 수득하였다. 생성된 중합체는 180,000의 중량 평균 분자량 및 37℃의 Tg를 가졌다.

[0216] 이어서, 생성된 중합체 용액을 38 μm 이형 폴리에스테르 캐리어 필름(상표명 퓨렉스TM A-71로 테이진 리미티드에 의해 제조됨) 상에 적용하여, 생성된 필름이 건조 후 50 μm 의 두께가 되도록 한 후, 100℃에서 20분 동안 건조시켜, (메트)아크릴 필름을 수득하였다.

[0217] 생성된 필름에 대해, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0218] 비교예 5

[0219] 실시예 1에서와 동일한 방식으로, 염화폴리비닐 필름(3650CF의 상표명으로 스미토모(Sumitomo) 3M Ltd.에 의해 제조됨)에 대해 인장 시험을 수행하였다. 결과가 표 1에 나와 있다.

[0220] 비교예 6

[0221] 접착제로 코팅된 염화폴리비닐 필름(스카치칼(Scotchcal) 필름 JS1900A의 상표명으로 스미토모 3M Ltd.에 의해 제조됨)에 대해, 상기 기재된 바와 동일한 방식으로 표면 광택 유지율(%) 및 색차를 측정하였다. 결과가 표 2에 나와 있다.

표 1

	아크릴 중합체		고형분 함유율 (중량%)	25°C에서		5°C에서	
	Tg > 0°C	Tg < 0°C		인장 강도 (MPa)	신장율 (%)	인장 강도 (MPa)	신장율 (%)
실시예 1	H-1 MMA/DMAEMA (94:6)	S-1 BA/AA (94:6)	80:20	48	27	61	12
실시예 2	H-1 MMA/DMAEMA (94:6)	S-1 BA/AA (94:6)	70:30	38	100	50	50
실시예 3	H-1 MMA/DMAEMA (94:6)	S-1 BA/AA (94:6)	60:40	29	160	45	60
실시예 4	H-1 MMA/DMAEMA (94:6)	S-1 BA/AA (94:6)	50:50	19	284	34	160
실시예 5	H-1 MMA/DMAEMA (94:6)	S-1 BA/AA (94:6)	40:60	8	500	20	324
실시예 6	H-1 MMA/DMAEMA (94:6)	S-2 EA/AA (94:6)	55:45	30	250	65	50
실시예 7	H-1 MMA/DMAEMA (94:6)	S-3 2-EHA/AA (90:1)	65:35	25	110	35	50
실시예 8	H-2 MMA/BA/DMAEMA (64:30:6)	S-1 BA/AA (94:6)	70:30	20	340	42	140
실시예 9	H-2 MMA/BA/DMAEMA (64:30:6)	S-1 BA/AA (94:6)	60:40	6	444	31	324

[0222]

	아크릴 중합체		고형분 함유율 (중량%)	25°C에서		5°C에서	
	Tg > 0°C	Tg < 0°C		인장 강도 (MPa)	신장율 (%)	인장 강도 (MPa)	신장율 (%)
실시예 10	H-3 MMA/MAA (95:5)	S-4 BA/DMAEA (90:10)	55:45	20	80	25	80
실시예 11	H-3 MMA/MAA (95:5)	S-5 BA/DMAEAA (94:6)	50:50	15	200	25	200
실시예 12	H-4 MMA/BMA/MAA (55:40:5)	S-5 BA/DMAEAA (94:6)	75:25	35	160	55	50
실시예 13	H-5 BMA/MAA (95:5)	S-6 BA/Vim (92.5:7.5)	80:20	20	280	32	80
실시예 14	BMA/BA/DMAEMA (79:15:6)	BA/AA (94:6)	53:47	21	266	34	168
실시예 15	BMA/BA/DMAEMA (79:15:6)	BA/AA (94:6)	53:47	20	285	37	169
실시예 16	BMA/BA/DMAEMA (79:15:6)	BA/AA (94:6)	53:47	18	237	32	185
실시예 17	BMA/BA/DMAEMA (79:15:6)	BA/AA (94:6)	53:47	16	244	37	173
실시예 18	MMA/BMA/ MAA/AA (77:15:6:2)	BA/AA (94:6)	53:47	19	311	32	145
실시예 19	MMA/BMA/ MAA/AA (77:15:6:2)	BA/AA (94:6)	53:47	18	242	32	224

[0223]

	아크릴 중합체		고형분 함유율 (중량%)	25°C에서		5°C에서	
	T _g > 0°C	T _g < 0°C		인장 강도 (MPa)	신장율 (%)	인장 강도 (MPa)	신장율 (%)
비교예 1	H-1 MMA/DMAEMA (94:6)	S-5 BA/DMAEAA (94:6)	80:20	16	4	15	4
비교예 2	H-6 MMA/AA (94:6)	S-7 BA 동중중합체	80:20	8	5	7	5
비교예 3	H-6 MMA/AA (94:6)	S-1 BA/AA (94:6)	80:20	7	5	25	5
비교예 4	MMA/DMAEMA/BA/AA (65.8:4.2:28.2:1.8)		-	50	10	50	10
비교예 5	폴리염화 비닐 필름		-	26	240	48	14

[0224]

표 2

	표면 광택도 유지율(%)	색차
실시예 2	96	1.1
실시예 4	100	0.2
실시예 5	104	0.2
실시예 14	101	0.8
실시예 15	105	0.9
실시예 16	105	1.3
실시예 17	99	0.6
실시예 18	99	0.8
실시예 19	98	0.7
비교예 6	97	1.1

[0225]

부호의 설명

[0226]

- 1: (메트)아크릴 필름
- 2: 토너
- 3: 보호 필름
- 4: 접착 층
- 5: 수용체 층
- 11: 표면
- 12: 후면
- 30: 보호 필름
- 31: 최외면
- 41: 접착 면
- 100: 마킹 필름

도면

도면1

