(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0052943
(43) 공개일자 2020년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/08 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08K 5/3475* (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B32B 27/08 (2013.01)
B29C 48/18 (2019.02)
(21) 출원번호 10-2020-7010597
(22) 출원일자(국제) 2018년09월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년04월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/035168
(87) 국제공개번호 WO 2019/059369
국제공개일자 2019년03월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-182394 2017년09월22일 일본(JP)

(71) 출원인
덴카 주식회사
일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2초메, 1-1
(72) 발명자
나가오카 고타
일본 군마켄 이세사키시 나가누마초 니시가와라 245반치 덴카 주식회사 이세사키 공장 내
다카노 게이지
일본 군마켄 이세사키시 나가누마초 니시가와라 245반치 덴카 주식회사 이세사키 공장 내
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **진공 성형용 수지 필름**

(57) 요 약

3차원 표면 가식 공법에 적용했을 때에, 주름 등이 생기지 않는 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름을 제공하는 것. 불화 바이닐리덴계 수지 60질량%~85질량%와 메타크릴산 에스터계 수지 40질량%~15질량%를 함유하는 표면층과, 불화 바이닐리덴계 수지 0질량%~50질량%와 메타크릴산 에스터계 수지 100질량%~50질량%를 함유하는 이면층을 포함하고, JIS K7133에 기초하여 측정되는 120℃에서 30분 가열했을 때의 필름의 흐름 방향의 가열 신축률이 -15%~-2%인, 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름이다.

(52) CPC특허분류
B29C 51/10 (2013.01)
B29C 51/14 (2013.01)
B32B 27/18 (2013.01)
B32B 27/304 (2013.01)
B32B 27/308 (2013.01)
C08K 5/3475 (2013.01)
C08K 5/3492 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

불화 바이닐리덴계 수지 60질량%～85질량%와, 메타크릴산 에스터계 수지 40질량%～15질량%를 함유하는 표면층과,

불화 바이닐리덴계 수지 0질량%～50질량%와 메타크릴산 에스터계 수지 100질량%～50질량%를 함유하는 이면층을 포함하고,

JIS K7133에 기초하여 측정되는 120℃에서 30분 가열했을 때의 필름의 흐름 방향의 가열 신축률이 -15%～-2%인,

진공 성형용 불소계 수지 다층 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 JIS K7133에 기초하여 측정되는 120℃에서 30분 가열했을 때의 필름의 폭 방향의 가열 신축률이 -3%～+1%인, 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

3차원 표면 가식 공법용인, 불소계 수지 다층 필름.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이면층은, 수지 성분 100질량부에 대해 자외선 흡수제 0.1～10질량부를 함유하는, 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 자외선 흡수제는, 트라이아진계 화합물 및 벤조트라이아졸계 화합물로부터 선택되는 1종 이상인, 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면층의 두께는 5～100㎛이며, 상기 이면층의 두께는 5～300㎛인, 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

JIS K7136에 기초하여 측정되는 헤이즈는 10% 미만인, 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름.

청구항 8

T 다이법에 의한 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름을 제조하는 방법에 있어서,

T 다이의 립 간극의 폭을 나타내는 립 개도를 필름 두께로 나눈 값으로 정의되는 드래프트비를 4～35,

T 다이로부터 압출된 수지가 접촉하여 냉각되는 제 1 냉각 롤의 표면 온도를 20～90℃, 및

필름의 권취 속도를 상기 제 1 냉각 롤의 회전 속도로 나눈 값으로 정의되는 드로비를 1.05~1.30

으로 하여 제조하는 것을 포함하는, 상기 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 제조 방법.

청구항 9

접착제층, 가식 기재 및 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름으로 이루어지는, 진공 성형용 가식 필름.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 가식 기재는, 폴리염화 바이닐 수지, ABS 수지, 폴리카보네이트 수지 및 스타이렌계 엘라스토머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 수지인, 진공 성형용 가식 필름.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 기재된 진공 성형용 가식 필름을 이용하여 심재에 3차원 표면 가식 공법을 행하는 것을 포함하는, 자동차용 부품 또는 전화(電化) 제품용 부품의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 자동차용 부품 또는 전화 제품용 부품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 진공 성형용 수지 필름에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자동차 내장이나 외장, 전화(電化) 제품 부재 등에 이용되는 가식 필름의 최외층에는, 내후성, 내약품성 등의 부여를 목적으로 하여, 불소계 다층 필름이 이용되고 있다. 당해 불소계 다층 필름은, 표면층에는, 내후성, 내약품성 등의 표면 성능을 높이기 위해서 불소 수지 함유량을 높게 하고, 이면층에는, 가식층 등의 다른 기재와의 라미네이트성을 높이기 위해서 불소계 수지와 양호한 상용성을 나타내는 아크릴계 수지 함유량을 높게 하는 구성을 채용하는 경우가 많다.

[0003] 그런데, 상기 가식 필름과 같은 성형용 수지 필름을 피성형체에 첩부하는 종래의 방법으로서는, 진공 성형법, 인몰드 성형법, 인서트 성형법 등이 있다.

[0004] 그렇지만, 형의 표면에 성형용 수지 필름을 배치하여 가열 연화시키고, 형의 상하를 진공 상태로 하고 나서, 형 위만 공기를 압입하여, 그 압력으로 형에 성형용 수지 필름을 압착하여 라미네이트 성형하는 종래의 진공 성형 장치에서는, 성형용 수지 필름의 늘어짐을 원래대로 되돌리는 조정이 어려운 등의 문제가 있었다.

[0005] 그래서, 근년, 3차원 표면 가식 공법이 개발되었다. 이 방법은, TOM 공법(Three dimension Overlay Method), 3차원 표면 피복 공법이라고도 불린다(이하, TOM 공법 또는 TOM 성형이라고 한다).

[0006] 상세는, 특허문헌 1에 기재되어 있지만, 요컨대, 2 이상의 성형실 사이에서 성형용 수지 필름의 진공 성형을 행하는 진공 성형 장치로서, 가열 연화시켜진 성형용 수지 필름의 변형량에 따라서, 미리 설정한 일정 용량의 기체가 필요한 성형실에 흡인되도록 하여, 성형용 수지 필름의 변형을 성형실 사이의 차압에 의해 보정하도록 함과 함께, 상기 일정 용량의 기체는 복수의 기체 공급실에 유치되어, 밸브의 개방에 의해 필요한 성형실에 흡인되도록 한 것을 특징으로 하는 진공 성형 장치를 이용하여 행하는 공법이다.

[0007] 상기 TOM 공법은, 자동차 외장에 이용했을 경우의 도장 대체에 의한 환경 부하 저감이나, 딥 드로잉 성형체로의 적정, 테이퍼 부분의 성형이나 단말 권입 성형이 가능하고, 압공에 의한 성형이기 때문에, 표면에 요철을 보다 선명히 남길 수 있어, 보다 복잡한 의장 표현이 가능하다는 관점에서, 새로운 공법으로서 주목받고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2002-67137호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그렇지만, 상기 종래의 불소계 다층 필름을, 상기 TOM 공법에 적용했을 경우, 표면층인 불소계 수지층의 가열 신축률이 작은 것에 의해, 가열 용융 시에 필름이 이완되어, 성형체에 압착할 때에 주름이 생긴다고 하는 과제가 있었다.

과제의 해결 수단

[0010] 그래서, 본 발명자들은, 상기 과제 해결을 위해 예의 검토하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명은,

[0012] 불화 바이닐리덴계 수지 60질량%~85질량%와, 메타크릴산 에스터계 수지 40질량%~15질량%를 함유하는 표면층과,

[0013] 불화 바이닐리덴계 수지 0질량%~50질량%와 메타크릴산 에스터계 수지 100질량%~50질량%를 함유하는 이면층을 포함하고,

[0014] 일본공업규격의 JIS K7133에 기초하여 측정되는 120℃에서 30분 가열했을 때의 필름의 흐름 방향의 가열 신축률이 -15%~-2%인,

[0015] 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름을 제공한다.

[0016] 또한, JIS K7133에 기초하여 측정되는 120℃에서 30분 가열했을 때의 필름의 폭 방향의 가열 신축률이 -3%~+1%인 것이 바람직하다.

[0017] 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름은, 3차원 표면 가식 공법에 이용할 수 있다.

[0018] 이면층은, 수지 성분 100질량부에 대해 자외선 흡수제 0.1~10질량부를 함유해도 된다.

[0019] 상기 자외선 흡수제는, 트라이아진계 화합물 및 벤조트라이아졸계 화합물로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하다.

[0020] 상기 표면층의 두께는 5~100㎛이며, 상기 이면층의 두께는 5~300㎛인 것이 바람직하다.

[0021] 또한, 일본공업규격의 JIS K7136에 기초하여 측정되는 헤이즈는, 10% 미만인 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 본 발명은, T 다이법에 의한 상기 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름을 제조하는 방법에 있어서,

[0023] T 다이의 립 간극의 폭을 나타내는 립 개도를 필름 두께로 나눈 값으로 정의되는 드래프트비를 4~35,

[0024] T 다이로부터 압출된 수지가 접촉하여 냉각되는 제 1 냉각 롤의 표면 온도를 20~90℃, 및

[0025] 필름의 권취 속도를 상기 제 1 냉각 롤의 회전 속도로 나눈 값으로 정의되는 드로비를 1.05~1.30

[0026] 으로 하여 제조하는 것을 포함하는, 상기 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0027] 더욱이, 본 발명은, 접착제층, 가식 기재 및 상기 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름으로 이루어지고, 접착제층, 가식 기재 및 상기 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 순서로 적층되는, 진공 성형용 가식 필름을 제공한다.

[0028] 상기 가식 기재는, 폴리염화 바이닐 수지, ABS 수지, 폴리카보네이트 수지 및 스타이렌계 엘라스토머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 수지인 것이 바람직하다.

[0029] 더욱이 또한, 본 발명은, 상기 진공 성형용 가식 필름을 이용하여 심재에 3차원 표면 가식 공법을 행하는 것을 포함하는, 자동차용 부품 또는 전화 제품용 부품의 제조 방법을 제공한다.

[0030] 또한 더욱이, 본 발명은, 상기 제조 방법에 의해 제조된 자동차용 부품 또는 전화 제품용 부품을 제공한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 의하면, 적층 구조를 갖는 진공 성형용 가식 필름을 가열했을 때에, 각 층의 가열 신축차에 의한 물결침이나, 자중에 의한 늘어짐이 발생하기 어려워져, 성형체에 압착되었을 때에 주름의 발생을 억제할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 적합한 형태에 대해 설명한다. 한편, 이하에 설명하는 실시형태는, 본 발명의 대표적인 실시형태를 나타낸 것이고, 이것에 의해 본 발명의 범위가 좁게 해석되는 것은 아니다.

[0033] [1. 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름]

[0034] 본 실시형태의 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름은, 표면층과 이면층만으로 이루어져도 되지만, 적어도 표면층과 이면층을 갖는 구성이어도 된다.

[0035] 1-1. 표면층

[0036] 표면층은, 불화 바이닐리덴계 수지 60질량%~85질량%를 함유하고, 또한 메타크릴산 에스터계 수지 40질량%~15질량%를 함유한다. 예를 들어, 폴리불화 바이닐리덴 수지(PVDF)가 60질량%~85질량%를 차지하여, 리치한 층을 들 수 있다.

[0037] 불화 바이닐리덴계 수지가 60질량% 미만, 즉 메타크릴산 에스터계 수지가 40질량%를 초과하면, 내후성, 광안정성, 내약품성, 방오성, 난연성 등이 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 한편, 불화 바이닐리덴계 수지가 85질량%를 초과하면, 즉 메타크릴산 에스터계 수지가 15질량% 미만이면, 이면층과의 접착성 향상의 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0038] 바람직하게는, 표면층은, 불화 바이닐리덴계 수지 70질량%~85질량%를 함유하고, 메타크릴산 에스터계 수지 30질량%~15질량%를 함유한다.

[0039] 불화 바이닐리덴계 수지가 70질량% 이상, 즉 메타크릴산 에스터계 수지가 30질량% 이하이면, 보다 바람직한 내후성, 광안정성, 내약품성, 방오성, 난연성 등이 얻어진다.

[0040] 불화 바이닐리덴계 수지는, 불화 바이닐리덴의 단독중합체여도 되고, 또한, 불화 바이닐리덴과 다른 불소 함유 단량체의 공중합체여도 된다. 불화 바이닐리덴과 공중합체를 형성하는 불소 함유 단량체로서는, 불화 바이닐, 사불화 에틸렌, 삼불화 염화 에틸렌, 육불화 프로필렌, 육불화 아이소뷰틸렌 및 각종 플루오로알킬 바이닐 에터 등의 불소화된 바이닐 화합물이나, 스타이렌, 에틸렌, 뷰타다이엔 및 프로필렌 등의 공지된 바이닐 단량체를 들 수 있다.

[0041] 한편, 불화 바이닐리덴계 수지 필름에 있어서의 내후성, 광안정성, 내약품성, 방오성, 난연성 등을 확보하기 위해, 불화 바이닐리덴계 수지에 있어서의 불화 바이닐리덴 이외의 단량체의 양은, 50질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0042] 메타크릴산 에스터계 수지를 구성하는 메타크릴산 에스터로서는, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 프로필, 메타크릴산 뷰틸, 메타크릴산 펜틸 및 메타크릴산 헥실 등을 들 수 있다. 이들 중, 메타크릴산 메틸이 호적하다. 또한, 메타크릴산 에스터에 있어서의 프로필기, 뷰틸기, 펜틸기 및 헥실기 등의 알킬기는, 직쇄여도 되고, 분기해도 된다.

[0043] 또한, 메타크릴산 에스터와 공중합 가능한 단량체로서는, 아크릴산 메틸 및 아크릴산 뷰틸 등의 탄소수 1~8의 아크릴산 에스터, 스타이렌, α-메틸스타이렌, 아크릴로나이트릴, 아크릴산 및 그 외의 에틸렌성 불포화 모노머 등을 들 수 있다.

[0044] 한편, 불화 바이닐리덴계 수지와의 상용성을 향상시켜, 필름으로 했을 때의 투명성이나 기계적 강도를 확보하는 관점에서, 메타크릴산 에스터계 수지에 있어서의 메타크릴산 에스터 이외의 단량체의 양은, 50질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0045] 또한, 표면층은, 불화 바이닐리덴계 수지 및 메타크릴산 에스터계 수지만으로 이루어져도 되지만, 필요에 따라서, 예를 들어, 열안정제를, 본 발명의 효과를 해치지 않을 정도로 함유해도 된다. 열안정제로서는, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 황계 산화 방지제, 에폭시 화합물, β-다이케톤 등을 들 수 있다. 이 중, 페놀

계 산화 방지제, 인계 산화 방지제는, 표면층의 투명성을 저해하지 않아 바람직하다.

[0046] 열안정제의 첨가량은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.001~5질량%, 보다 바람직하게는 0.1~1.0질량%이다.

[0047] 0.001질량% 이상이면 충분한 열안정성이 얻어지고, 5질량% 이하이면 표면층의 투명성을 유지할 수 있다.

[0048] 또한, 상기 열안정제 외에, 후술하는 자외선 흡수제나, 가소제, 활제, 대전 방지제, 방담제, 유적제(流滴劑), 친수제, 발액제 등을, 표면층 또는 후술하는 이면층의 어느 한쪽, 혹은 표면층과 이면층의 양쪽에, 본 발명의 효과를 해치지 않을 정도로 함유해도 된다.

[0049] 이면층에만 첨가하면, 표면층으로의 이들 첨가제의 이행에 수반하는 불량 발생을 방지할 수 있으므로, 특히 바람직하다.

[0050] 1-2. 이면층

[0051] 이면층은, 메타크릴산 에스터계 수지 100질량%로 이루어진다. 또는, 이면층은, 불화 바이닐리덴계 수지 50질량% 이하를 함유하고, 또한 메타크릴산 에스터계 수지 50질량% 이상을 함유한다. 예를 들어, 폴리메타크릴산 메틸(PMMA) 리치층을 들 수 있다.

[0052] 불화 바이닐리덴계 수지가 50질량%를 초과하면, 즉 메타크릴산 에스터계 수지가 50질량% 미만이면, 가식 기재와의 층간 접착성이 저하되는 경우가 있다.

[0053] 바람직하게는, 이면층은, 불화 바이닐리덴계 수지 20질량% 이하를 함유하고, 또한 메타크릴산 에스터계 수지 80질량% 이상을 함유한다.

[0054] 불화 바이닐리덴계 수지가 20질량% 이하, 즉 메타크릴산 에스터계 수지가 80질량% 이상이면, 표면층이나 후술하는 가식 기재 등의 다른 층과의 접착성이 향상된다.

[0055] 불화 바이닐리덴계 수지 및 메타크릴산 에스터계 수지의 구성은 전술과 마찬가지이다.

[0056] 1-3. 자외선 흡수제

[0057] 더욱이, 이면층에는, 필요에 따라서 자외선 흡수제를 첨가할 수 있다. 자외선 흡수제로서는, 트라이아진계 자외선 흡수제, 벤조트라이아졸계 자외선 흡수제, 벤조페논계 자외선 흡수제 등의 유기계 자외선 흡수제 등을 들 수 있지만 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는, 트라이아진계 자외선 흡수제 및 벤조트라이아졸계 자외선 흡수제로부터 선택되는 1종 이상이다. 이들 자외선 흡수제는, 습열 환경 및 자외선에 대한 장기 색상 안정성의 점, 불화 바이닐리덴계 수지와의 상용성의 점, 자외선 차단 효과의 지속성의 점 등에서 바람직하다.

[0058] 트라이아진계 자외선 흡수제로서, 2-(4,6-다이페닐-1,3,5-트라이아진-2-일)-5-[2-(2-에틸헥산오일옥시)에톡시]페놀, 2-(4,6-다이페닐-1,3,5-트라이아진-2-일)-5-[(헥실)옥시]페놀, 2-(4,6-다이페닐-1,3,5-트라이아진-2-일)-5-[(헥실)옥시]-페놀, 2-[4-[(2-하이드록시-3-도데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-다이메틸페닐)-1,3,5-트라이아진, 2-[4-[(2-하이드록시-3-트라이데실옥시프로필)옥시]-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4다이메틸페닐)-1,3,5-트라이아진, 2,4-비스(2,4-다이메틸페닐)-6-(2-하이드록시-4-아이소-옥틸옥시페닐)-s-트라이아진 등이나 이들의 혼합물, 변성물, 중합물, 유도체를 들 수 있다.

[0059] 그 중에서도, 2-(4,6-다이페닐-1,3,5-트라이아진-2-일)-5-[(헥실)옥시]페놀이 바람직하다.

[0060] 벤조트라이아졸계 자외선 흡수제로서, 2-(2'-하이드록시-3'-tert-뷰틸-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀, 2-(5'-메틸-2'-하이드록시페닐)벤조트라이아졸, 2-(5'-t-뷰틸-2'-하이드록시페닐)벤조트라이아졸, 2-[2'-하이드록시-3',5'-비스(α,α-다이메틸벤질)페닐]벤조트라이아졸, 2-(3',5'-다이-t-뷰틸-2'-하이드록시페닐)벤조트라이아졸, 2-(3'-t-뷰틸-5'-메틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(3',5'-다이-t-뷰틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2-(3',5'-다이-t-아밀-2'-하이드록시페닐)벤조트라이아졸, 2-[3'-(3",4",5",6"-테트라하이드로·프탈이미드메틸)-5'-메틸-2'-하이드록시페닐]벤조트라이아졸, 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)-6-(2H-벤조트라이아졸-2-일)페놀] 등이나 이들의 혼합물, 변성물, 중합물, 유도체를 들 수 있다.

[0061] 그 중에서도, 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀이 바람직하다.

[0062] 상기 자외선 흡수제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 수지 성분 100질량부에 대해, 0.1~10질량부를 함유하는 것이 바람직하다. 함유량을 0.1질량부 이상으로 하는 것에 의해, 충분한 자외선 컷 성능이 얻어져, 내후성

의 더한 향상 효과를 기대할 수 있다. 또한, 10질량부 이하로 하는 것에 의해, 자외선 흡수제가 이면층의 표면에 블리드 아웃하는 것을 방지하여, 진공 성형용 불화 바이닐리덴계 수지의 표면층이나 가식 기재와의 밀착성 저하를 방지할 수 있고, 더욱이, 진공 성형용 불화 바이닐리덴계 수지의 투명성이나 가식 기재의 시인성이나 색조의 악화를 억제할 수 있다.

[0063] 1-4. 가열 신축률

[0064] 본 실시형태의 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름은, 일본공업규격의 JIS K7133에 기초하여 측정되는 120℃에서 30분 가열했을 때의 필름의 흐름 방향의 가열 신축률이 -15%～-2%이다.

[0065] JIS K7133은, 플라스틱 필름 및 시트의 세로 방향과 가로 방향의 가열에 의한 치수 변화의 측정 방법에 대해 규정하고 있다.

[0066] 당해 측정 방법에 기초하여, 본 실시형태의 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름을 120℃에서 30분 가열했을 때의 필름의 흐름 방향(세로 방향)의 가열 신축률이 -15%보다도 작으면, 진공 성형 전 공정인 가식 기재와의 열라미네이트에 있어서, 열에 대한 치수 안정성이 나쁘고, 더욱이 진공 성형에 있어서도 필름을 가열했을 때의 수축이 커서, 가식 필름에 구멍이 나버려, 적절하지 않다. 가열 신축률이 -2%보다도 크면, 진공 성형에 있어서 필름을 가열했을 때에 필름이 이완되어 버려, 피복하는 성형체 표면에 주름이 발생해 버려, 적절하지 않다.

[0067] 보다 바람직하게는, 가열 신축률은 -4%～-3%이다. 가열 신축률이 -4% 이상이면, 진공 성형 전 공정인 가식 기재와의 열라미네이트에 있어서, 열에 대한 치수 안정성이 보다 양호하기 때문에 바람직하고, -3% 이하이면, 필름을 가열했을 때에 필름이 펴지기 때문에, 피복하는 성형체 표면에 주름이 들어가기 어려워 바람직하다.

[0068] 또한, JIS K7133에 기초하여, 본 실시형태의 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름을 120℃에서 30분 가열했을 때의 필름의 폭 방향(가로 방향)의 가열 신축률은 -3%～+1%인 것이 바람직하다. 가열 신축률이 -3% 이상이면, 진공 성형 전 공정인 가식 기재와의 열라미네이트에 있어서, 열에 대한 치수 안정성이 양호하기 때문에 바람직하고, +1% 이하이면, 필름을 가열했을 때에 필름이 펴지기 때문에, 피복하는 성형체 표면에 주름이 들어가기 어려워 바람직하다.

[0069] 한편, 여기에서는, 120℃, 30분 가열 조건하에서의 수축률을 규정하고 있다. 이것은, 장시간(30분) 가열하는 것에 의해, 측정의 재현성을 높이기 위해서이다.

[0070] 실제의 진공 성형은, 프로세스 효율의 관점에서, 가열 온도는 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름이 수십초로 연화되는 온도(예를 들어 130℃)에서 행한다.

[0071] 120℃, 30분 가열 조건하에서 얻어지는 가열 신축률의 값은, 진공 성형에 있어서의 필름의 수축, 즉 성형성과 잘 상관됨을 알 수 있다.

[0072] 1-5. 층의 두께

[0073] 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 표면층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 5～100㎛인 것이 바람직하다. 5㎛ 이상이면, 가식 기재의 피복 필름으로서 유효한 두께가 된다. 100㎛ 이하이면, 가식 기재의 피복 필름으로서의 기능성을 충분히 발휘할 수 있고, 또한 비용도 억제된다.

[0074] 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 이면층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 5～300㎛인 것이 바람직하다. 5㎛ 이상이면, 가식 기재와의 접착성 및 자외선 방지 효과를 발휘할 수 있다. 300㎛ 이하이면, 가식 기재와의 접착성 및 자외선 방지 효과를 유지하면서, 비용을 억제하고, 진공 성형 시의 조작성 등도 양호하다.

[0075] 1-6. 헤이즈

[0076] 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름은, 일본공업규격의 JIS K7136에 기초하여 측정했을 때에, 헤이즈가 10% 미만인 것이 바람직하다.

[0077] JIS K7136은, 투명하고 기본적으로는 무색인 플라스틱에 대해, 광선의 광각 산란에 관한 특정 광학적 성질인 헤이즈를 구하는 방법에 대해 규정하고 있다.

[0078] 당해 측정 방법에 기초하여 측정한 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 헤이즈가 10% 미만이면, 필름의 투명성이 높고, 가식 기재의 디자인의 시인성, 선명성이 높아진다.

[0079] 1-7. 그 외의 층

[0080] 예를 들어, 표면층을 흠집이나 산성비로부터 보호하기 위해, 표면층에 특정 성질을 부여하기 위한 등의 목적으로, 가소제, 활제, 대전 방지제, 방담제, 유적제, 친수제, 발액제 등을, 표면층 상에 적층하는 것도 가능하다. 예를 들어 이들 제를 본 발명의 효과를 해치지 않을 정도로 표면층에, 적층, 침지, 도포, 스프레이 등을 하면 된다.

[0081] [2. 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 제조 방법]

[0082] 표면층과 이면층의 다층 필름의 제조는, 전술한 표면층의 원료를 가소화, 용융시키고, 그것과는 별도로 이면층의 원료를 가소화, 용융시켜, 표면층 제조용의 압출기(압출기 A)와 이면층용의 압출기(압출기 B)를 이용하여, T 다이의 상류측(즉 압출기의 하류측)에 배치시킨 피드 블록 내에서 표면층과 이면층을 합류~적층화시키고, T 다이로 광폭화하여 압출하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0083] 이 때, T 다이의 립 간극의 폭을 나타내는 립 개도를 필름 두께로 나눈 값으로 정의되는 드래프트비를 4~35로 한다. 4 미만으로 하면, 립 개도가 큰 것에 의해 립 부분에서의 압력 손실이 작아져, 필름 폭 방향의 두께의 균일성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 35를 초과하면, 수지의 배향이 강해져 필름 물성의 이방성이 강해지고, 또한 립 개도가 작은 것에 의해 눈곱 발생이 현저해지기 때문에, 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는, 드래프트비를 10~25로 한다. 10 이상이면 립 부분에서의 압력 손실이 충분히 커져, 필름 폭 방향의 두께의 균일성이 향상되기 때문에 바람직하고, 25 이하이면 필름 물성의 이방성이 작아지기 때문에 바람직하다.

[0084] 다른 적층 방식으로서, 멀티 매니폴드 다이 방식을 들 수 있다. 이 방식은, T 다이 내에서 각 층의 수지를 광폭화한 후, 각 층을 합류시켜 압출하는 방법이며, 본 실시형태의 다층 필름의 제조에 있어서도 호적하게 사용하는 것이 가능하다. 이 수법에 있어서도, 드래프트비는 전술한 피드 블록을 이용하는 수법과 동등하게 하는 것이 바람직하다.

[0085] 전술한 방법에 따라 압출된 용융 수지는, T 다이로부터 필름상으로 압출된 후, 하드 크로뮴 도금으로 이루어지는 제 1 냉각 롤과, 실리콘 고무로 이루어지는 터치 롤로 끼워짐과 동시에 냉각되어, T 다이 출구부에서의 수지의 속도와 제 1 냉각 롤 및 터치 롤에 의한 인취 속도차에 의해 소정의 두께로 조정된다.

[0086] 여기에서, T 다이로부터 압출된 수지가 접촉하여 냉각되는 제 1 냉각 롤의 표면 온도를 20~90℃로 한다. 20℃ 미만이 되면 제막 후의 필름의 수축이 커져, 롤의 맺혀감김[卷締]에 의한 블로킹, 조출 불량이 발생하는 경우가 있고, 90℃를 초과하면 제 1 냉각 롤에 필름이 점착하여, 제막성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는, 제 1 냉각 롤의 표면 온도를 30~70℃로 한다. 30℃ 이상으로 하면, 제막 후의 필름의 수축이 억제되어, 롤의 맺혀감김에 의한 블로킹, 조출 불량이 발생하기 어려워 바람직하다. 70℃ 이하로 하면, 제 1 냉각 롤로부터의 필름의 박리성이 양호해져 바람직하다.

[0087] 또한, 필름의 권취 속도를 상기 제 1 냉각 롤의 회전 속도로 나눈 값으로 정의되는 드로비를 1.05~1.30으로 한다. 1.05 미만이 되면 패스 라인 상에서 필름이 이완되어 버려 반송 불량이 되고, 1.30을 초과하면 패스 라인 상에서 필름의 장력이 과잉으로 상승되어, 필름이 파단되는 경우가 있어 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는, 드로비를 1.08~1.20으로 한다. 1.08 이상이면, 필름이 이완되는 경우 없이 반송할 수 있기 때문에 바람직하고, 1.20 이하이면, 패스 라인 상에서 필름의 장력이 상승되지 않아, 필름이 파단되는 경우가 없기 때문에 바람직하다.

[0088] [3. 진공 성형용 가식 필름]

[0089] 진공 성형용 가식 필름은, 아래로부터, 접착제층, 가식 기재, 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 순서인 적층 구조를 갖는다. 이 경우, 일반적으로는 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 이면층측이 가식 기재에 접한다.

[0090] 접착제층의 접착제는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 주제로서 폴리에스터계 수지, 올레핀계 수지, 폴리에터계 수지, 아크릴계 수지 등과, 경화제로서 아이소포론 다이아이소사이아네이트, 다이페닐메테인 다이아이소사이아네이트, 톨릴렌 다이아이소사이아네이트, 자일렌 다이아이소사이아네이트 등을 적절히 조합하여 이용할 수 있다.

[0091] 접착제층과 가식 기재를 적층하는 방법으로서는, 가식 기재에 용제와 주제와 경화제를 혼합한 것을 도포, 건조하는 방법, 폴리에스터 필름에 이형제를 도포한 세퍼레이터에, 용제와 주제와 경화제를 혼합한 것을 도포, 건조하여, 가식 기재와 라미네이트하는 방법 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다.

[0092] 가식 기재는, 인쇄, 착색, 시보 등의 디자인을 실시한 가식 필름이나 가식 시트를 들 수 있지만, 특별히 한정되

지 않는다.

[0093] 상기 가식 기재의 재질로서는, 폴리염화 바이닐 수지, ABS 수지, 폴리카보네이트 수지 및 스타이렌계 엘라스토머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 수지이지만, 특별히 한정되지 않는다.

[0094] 가식 기재와 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름을 적층하는 방법으로서는, 각각의 층의 수지를 압출기로 용융 혼련하고, 피드 블록 내에서 적층하여 T 다이로부터 압출하는 방법, 각각의 층의 수지 재료를 압출기로 용융 혼련하고, 멀티 매니폴드 다이 내부에서 적층하여 압출하는 방법, Roll to Roll 방식에 의해 열라미네이트하는 방법, 점착제에 의해 라미네이트하는 방법 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되지 않는다. 점착제로서는, 아크릴계 감압 점착제, 핫멜트계 점착제 등을 들 수 있다. 바람직하게는, Roll to Roll 방식에 의해 열라미네이트하는 방법이 있다.

[0095] 접착제층, 가식 기재, 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름을 적층하는 순번으로서는, 우선, 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 이면층측과 가식 기재를 Roll to Roll 방식에 의해 열라미네이트하고, 그 후, 가식 기재측에 용제와 주제와 경화제를 혼합한 것을 도포, 건조하는 수법에 의해 접착제층을 적층하는 것이 바람직하지만, 특별히 한정되지 않는다.

[0096] [4. 자동차용 부품 또는 전화 제품용 부품의 제조 방법]

[0097] 자동차용 부품은, 자동차용 내장 부품, 외장 부품을 묻지 않지만, 표면층이 불화 바이닐리덴계 수지층이며, 선 오일이나 자외선 차단제 등에 대한 내약품성을 갖고 있으므로, 특히 내장 부품에 적합하다.

[0098] 전화 제품용 부품은, 가정용 전화 제품용 부품, 정밀 전기·전자 기기용 부품 등을 묻지 않는다. 또한, 전화 제품용 부품은, 사무소, 오피스 빌딩, 개인 주택 또는 집합 주택의 실내 기능 부품 및 장식용 부품으로서 이용될 수 있다.

[0099] 자동차용 부품 또는 전화 제품용 부품은, 상기 진공 성형용 가식 필름을 3차원 표면 가식 공법으로 가공하는 것에 의해 제조할 수 있다. 당해 공법에서 이용하는 진공 성형 장치는 시판되고 있다(후세 진공 주식회사, 일본).

[0100] 당해 진공 성형 장치는, 세팅된 진공 성형용 가식 필름에 의해 상하로 나누어 격리되는 성형실을 구비하고, 상하의 성형실이 접합·이반 가능하여, 상하의 성형실 사이에서 진공 성형용 가식 필름이 진공 성형되는 구조를 갖고 있다. 상하의 성형실에는, 진공 회로와 공기 회로가 각각 배관되어 있다.

[0101] 상의 성형실과 하의 성형실은, 상승·하강하게 되어 있다. 또한, 하의 성형실의 내부에 테이블이 배치되어 있고, 테이블도 상승·하강할 수 있게 되어 있다. 테이블에는, 진공 성형용 가식 필름에 의해 피복해야 할 심재를 재치할 수 있게 되어 있다.

[0102] 상의 성형실 내에는 히터가 짜 넣어져 있고, 접합한 양 성형실 사이에서 히터에 의해 진공 성형용 가식 필름을 가열한다. 히터로서, 예를 들어 근적외선 히터를 이용할 수 있다. 바람직하게는 130℃로 가열한다.

[0103] 자동차용 부품 또는 전화 제품용 부품을 제조하려면, 우선, 진공 성형 장치의 하의 성형실 내의 테이블 상에 심재를 세팅한다. 진공 성형용 가식 필름을 하의 성형실 상면에 클램프로 고정 세팅한다. 이 때, 상의 성형실 내, 하의 성형 실 내 모두, 대기압 상태이다.

[0104] 다음에, 상의 성형실을 강하시켜, 상의 성형실과 하의 성형실을 접합시켜 폐색 상태로 한다. 이 때, 상의 성형실과 하의 성형실은, 진공 성형용 가식 필름에 의해 나누어 격리된 상태가 된다. 그리고, 상하의 성형실 내를, 진공 탱크에 의해 대기압 상태로부터 진공 흡인 상태로 한다.

[0105] 상하의 성형실 내는 진공 흡인 상태가 되고, 히터에 의해 진공 성형용 가식 필름의 가열을 행한다. 진공 성형용 가식 필름은 가열되면 자중에 의해 늘어지려고 한다.

[0106] 여기에서, 가열 연화된 진공 성형용 가식 필름의 변형량에 따라서, 미리 설정한 일정 용량의 기체가, 예를 들어 진공 성형용 가식 필름이 늘어진 하의 성형실 내에 흡인되도록 하여, 진공 성형용 가식 필름의 변형을 상하의 성형실 사이의 차압에 의해 보정하도록 한다.

[0107] 또한, 상기 일정 용량의 기체는, 설치해 둔 기체 공급실에 유치해 두어, 필요에 따라서 하의 성형실에 흡인되도록 한다. 이와 같이, 상하의 성형실 사이의 진공도의 차압을 조정하는 것에 의해, 진공 성형용 가식 필름을 거의 수평 상태로 보정한다.

[0108] 그 후, 하의 성형실 내의 테이블을 상승시킨다. 이 때 상하의 성형실 내는 대략 진공 상태이다.

[0109] 그리고, 상의 성형실 내의 진공을 개방하여, 대기압을 넣는 것에 의해, 진공 성형용 가식 필름은 심재에 꽉 눌려져 성형된다.

[0110] 종래의 필름을 TOM 성형하면, 필름을 가열했을 때에 만곡되고, 자중에 의해 늘어지므로, 필름의 변형을 상하의 성형실 사이의 차압에 의해 보정하고 있었지만, 그런데도 얻어진 성형품의 표면에 주름이 생기고 있었다.

[0111] 그러나, 본 실시형태의 진공 성형용 가식 필름을 TOM 성형에 이용하면, 얻어진 성형품 표면의 주름의 발생을 억제할 수 있다.

[0112] **실시예**

[0113] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 한편, 이하에 설명하는 실시예는, 본 발명의 대표적인 실시예의 일례를 나타낸 것이고, 이것에 의해 본 발명의 범위가 좁게 해석되는 것은 아니다.

[0114] ＜원재료＞

[0115] (불화 바이닐리덴계 수지)

[0116] · 아르케마사제 폴리불화 바이닐리덴 Kynar "1000HD"

[0117] · 아르케마사제 폴리불화 바이닐리덴 Kynar "K720"

[0118] · 아르케마사제 폴리불화 바이닐리덴 Kynar "K741C"

[0119] (메타크릴산 에스터계 수지)

[0120] · 스미토모 화학사제 폴리메타크릴산 메틸(PMMA) 수미펙스 "MGSS"

[0121] · 미쓰비시 케미컬사제 메타크릴산 에스터계 수지 하이펫 "HBS000"

[0122] (자외선 흡수제)

[0123] · BASF사제 트라이아진계 자외선 흡수제 "티누빈 1577ED"

[0124] · BASF사제 벤조트라이아졸계 자외선 흡수제 "티누빈 234"

[0125] ＜컴파운드 공정＞

[0126] 2종류 이상의 원료를 혼합하여 사용하는 경우는, 각각의 원료를 미용융 상태에서 예비 혼합시킨 후, 용융 혼합 설비 내에서 용융시켜, 균일하게 혼합시켰다. 그 후, 스트랜드상으로 압출하고, 냉각한 후, 펠릿상으로 절단한 것을 원료로서 사용했다.

[0127] ＜용융 혼합 설비＞

[0128] · 고베 제강사제 "KTX30" 2축 압출기(스크루 길이(L[mm])/스크루 직경(D[mm])=46.8)

[0129] · 스크루 혼련부 구성 · · · 실린더 내 C5~C8 프로세스부에 VCMT 혼련부, 니딩 혼련부 있음

[0130] · 스크린 메시 · · · 스크루측으로부터, 각각의 메시의 눈크기가 0.25mm, 0.075mm, 0.25mm인 것을 3매 겹친 것을 사용했다.

[0131] ＜제막 공정＞

[0132] 상기 콤파운드 공정에 의해 얻은 원료를, 이하의 압출기로 충분히 용융시킨 후, 피드 블록 내에서 각각의 압출기의 수지끼리를 적층시키고, 코트 행어 타입의 T 다이 내부에서 광폭화하여, 필름상으로 압출했다. 상기 필름상 수지는, 하방으로 토출된 후, 즉시 온조된 하드 크로뮴 도금 롤(표면의 산술 평균 거칠기 Ra=0.2μm)과 화이트 미러 롤에 의해 끼워 인취되면서 냉각시켜 얻었다.

[0133] 이 때, T 다이의 립 간극의 폭을 나타내는 립 개도를 필름 두께로 나눈 값으로 정의되는 드래프트비를 15로 했다.

[0134] 여기서, T 다이로부터 압출된 수지가 접촉하여 냉각되는 제 1 냉각 롤의 표면 온도를 50℃로 했다.

[0135] 또한, 필름의 권취 속도를 상기 제 1 냉각 롤의 회전 속도로 나눈 값으로 정의되는 드로비를 1.1로 했다.

[0136] <압출기 A(다층 구성에 있어서의 표면층측)>

[0137] · 다나베 플라스틱스 기계 주식회사 단축 압출기(L/D=25)

[0138] · 스크루 타입: 풀 플라이트 스크루

[0139] <압출기 B(다층 구성에 있어서의 이면층측)>

[0140] · 주식회사 플라스틱 공학 연구소제 단축 압출기(L/D=25)

[0141] · 스크루 타입: 풀 플라이트 스크루

[0142] <T 다이>

[0143] · 선 엔지니어링 주식회사제 코트 행어 방식 폭: 550㎜ 립 개도: 0.5㎜

[0144] <실시예 및 비교예>

[0145] 실시예 1~10 및 비교예 1~4에 있어서, 표 1 및 표 2에 나타내는 조성으로 전술한 제조 방법에 따라, 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름을 제조했다. 또한, 가식 기재를, 산화 타이타늄을 배합한 폴리염화 바이닐로 하고, 가식 기재에 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름을, 그 이면층측이 가식 기재에 접하도록 적층했다.

[0146] 또한, 각 실시예 및 비교예의 표면층, 이면층 및 가식 기재의 두께, 및 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 흐름 방향 및 폭 방향의 가열 신축률은, 표 1 및 표 2와 같다.

[0147] <진공 성형용 가식 필름의 육안 평가 방법>

[0148] · 진공 성형용 가식 필름의 이완

[0149] 진공 성형용 가식 필름을 130℃에서 가열했을 때에, 육안으로 관찰하여 이완이 생긴 것을 ×, 이완이 적었던 것을 ○, 이완이 생기지 않았던 것을 ◎로 했다.

[0150] · 진공 성형용 가식 필름의 물결침

[0151] 진공 성형용 가식 필름을 130℃에서 가열했을 때에, 육안으로 관찰하여 물결침이 생긴 것을 ×, 물결침이 적었던 것을 ○, 물결침이 생기지 않았던 것을 ◎로 했다.

[0152] · 진공 성형용 가식 필름의 구멍남

[0153] 진공 성형용 가식 필름을 130℃에서 가열했을 때에, 육안으로 관찰하여 구멍남이 생긴 것을 ×, 구멍남이 생기지 않았던 것을 ○로 했다.

[0154] · 진공 성형품의 주름

[0155] 진공 성형품(130℃ 가열)을 육안으로 관찰하여, 표면에 주름이 생긴 것을 ×, 생기지 않았던 것을 ○로 했다.

[0156] <하지 보호성 시험>

[0157] 이면층에 백색 폴리염화 바이닐 필름을 열라미네이트한 샘플을 메탈 웨더 자외선 조사 시험기(다이플라·윈테스 주식회사제)로 하기 조건의 촉진 시험을 실시했다. 시험 전후의 샘플에 대해 분광 색차계 ZE6000(닛폰 덴쇼쿠 공업 주식회사제)을 이용하여, 표면층측으로부터, 황색도의 변화 Δb를 평가했다.

[0158] 조사 강도: 132㎽/cm^2

[0159] 자외선 조사면: 표면층

[0160] 블랙 패널 온도 63℃

[0161] 조사/결로 사이클=6시간/2시간

[0162] <방오성 시험>

[0163] 하기의 방오 재료 I종 시험에 따라 진공 성형품의 방오성을 검사했다.

[0164] (1) 시험 전의 명도(L0)를 색차계로 평가했다.

[0165] (2) 현탁 용액(카본 블랙 FW-200(데구사사제)/탈이온수=5질량%/95질량%)을 에어 스프레이로 성형품의 표면이 균

일하게 은폐될 때까지 도포했다.

[0166] (3) 성형품을 60℃에서 1시간 건조시킨 후, 실온까지 방랭했다.

[0167] (4) 유수 하에서, 성형품 표면의 오염 물질을 거즈(BENCOT M-3(아사히 화성공업 주식회사제))로 떨어내면서 세정했다.

[0168] (5) 시험 후의 명도(L1)를 색차계로 평가했다.

[0169] (6) 오염의 정도(명도차 ΔL)를 아래 식에 의해 구했다.

[0170] 명도차 ΔL=시험 후의 명도 L1-시험 전의 명도 L0

[0171] ＜내약품성＞

[0172] 자외선 차단제(뉴트로지나(등록상표)), 선 오일(코파톤(등록상표))을 필름 표면에 적하하고, 80℃ 환경에 1시간 투입 후, 에탄올을 이용하여 표면을 세정하고, 외관을 평가했다.

[0173] 「외관 변화 없음」을 ◎, 「조금 필름에 팽윤 흔적이 남음」을 ○, 「필름이 백탁됨」을 ×로 했다.

[0174] ＜박리 강도 시험＞

[0175] 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름과 가식 기재의 박리 강도 시험을, 스트로그래프 VE1D(주식회사 도요 세이키 제작소제)를 이용하여 행했다. 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 이면층측과, 가식 기재인 백색 폴리염화 바이닐 필름을, 140℃의 하드 크로뮴 도금 롤 및 140℃의 실리콘 고무 롤로 끼워, 1m/min의 속도로 열라미네이트했다. 폭 15㎜, 길이 150㎜의 단책상(短冊狀)의 샘플을 절출하고, 단부를 박리하여, 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름을 장치의 상부 척에, 백색 폴리염화 바이닐 필름을 장치의 하부 척에 끼우고, 200㎜/mim의 속도로 180° 박리 시험을 행했다. 그 때의 최대 하중을 박리 강도로서 기록했다.

표 1

				실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7
물성	가열 신축률[%] (JIS K7133 120℃×30분)	흐름 방향		-3	-2	-15	-3	-3	-3	-3
		폭 방향		-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
	HAZE치[%]			1.5	1.7	1.3	1.5	1.5	1	3
조성	이면층	표면층	PVDF[Wt%]	카이나 1000HD	70	85	60	70	70	70	70
			PMMA[Wt%]	수미펙스 MGSS	30	15	40	30	30	30	30
		PVDF[Wt%]		카이나 1000HD	5	5	5	35	0	5	5
				카이나 K741C	5	5	5	5	0	5	5
				카이나 K720	10	10	10	10	0	10	10
		PMMA[Wt%]		하이펫 HBS000	80	80	80	50	100	80	80
		자외선 흡수제[PHR]		티누빈1577ED(트라이아진계 UVA)	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	0.1	10
				티누빈234(벤조트라이아졸계 UVA)	0	0	0	0	0	0	0
	가식 기재			폴리염화 바이닐+산화 타이타늄							
두께	표면층[㎛]			17	17	17	17	17	17	17
	이면층[㎛]			33	33	33	33	33	33	33
	가식 기재[㎛]			130						
평가	진공 성형(130℃ 가열) 시의 필름 이완			◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
	진공 성형(130℃ 가열) 시의 필름 물결짐			◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
	진공 성형(130℃ 가열) 시의 필름의 구멍남			○	○	○	○	○	○	○
	진공 성형(130℃ 가열)품의 주름			○	○	○	○	○	○	○
	백색 폴리염화 바이닐 필름 첩합품의 MW5/6시간 후의 △b(하지 보호성)			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	3	0.5
	오염 재료 I 종 시험에 있어서의 △L(방오성)			-4	-2	-6	-4	-4	-4	-4
	내약품성 (80℃×1시간)	자외선 차단제		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
		선 오일		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	백색 폴리염화 바이닐 필름과의 박리 강도([N/15mm])(열라미네이트성)			10	10	10	8	12	10	10

[0176]

표 2

				실시예8	실시예9	실시예10	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
물성	가열 신축률[%] (JIS K7133 120℃×30분)	흐름 방향		-3	-3	-3	-0.5	-16	-3	-0.5
		폭 방향		-1	-1	-1	-1	-1	-1	-0.5
	HAZE치[%]			1.5	1	3	1.5	1	1.5	1.1
조성	이면층	표면층	PVDF[Wt%]	카이나 1000HD	70	70	70	90	20	70	100
			PMMA[Wt%]	수미펙스 MGSS	30	30	30	10	80	30	0
		PVDF[Wt%]		카이나 1000HD	5	5	5	5	5	55	5
				카이나 K741C	5	5	5	5	5	5	5
				카이나 K720	10	10	10	10	10	10	10
		PMMA[Wt%]		하이펫HBS000	80	80	80	80	80	30	80
		자외선 흡수제[PHR]		티누빈1577ED(트라이아진계 UVA)	0	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
				티누빈234(벤조트라이아졸계 UVA)	4.3	0	0	0	0	0	0
	가식 기재			폴리염화 바이닐+산화 타이타늄							
두께	표면층[㎛]			17	5	100	17	17	17	100
	이면층[㎛]			33	5	300	33	33	33	300
	가식 기재[㎛]			130						
평가	진공 성형(130℃ 가열) 시의 필름 이완			◎	◎	◎	×	○	×	×
	진공 성형(130℃ 가열) 시의 필름 물결침			◎	◎	◎	×	○	×	×
	진공 성형(130℃ 가열) 시의 필름의 구멍남			○	○	○	○	×	○	○
	진공 성형(130℃ 가열)품의 주름			○	○	○	×	○	×	×
	백색 폴리염화 바이닐 필름 접합품의 MW576시간 후의 △b(히지 보호성)			2	1.5	0.5	1.5	1.5	1.5	0.5
	오염 재료 I 중 시험에 있어서의 △L(방오성)			-4	-4	-4	-3	-20	-4	-2
	내약품성 (80℃×1시간)	자외선 차단제		◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
		선 오일		◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
	백색 폴리염화 바이닐 필름과의 박리 강도([N/15mm])(엘라미네이트성)			10	10	10	10	10	5	10

[0177]

[0178] 표 1 및 표 2의 결과에 의하면, 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 흐름 방향의 가열 신축률을 특정의 범위로 하는 것에 의해, 진공 성형품의 이완, 물결침을 억제할 수 있고(예를 들어 비교예 1), 흐름 방향의 특정의 가열 신축률뿐만 아니라, 표면층, 이면층의 특정의 수지 조성과의 상승 효과에 의해, 진공 성형품의 구멍남, 주름 등도 억제할 수 있음이 분명해졌다.

[0179] 본 발명은, 이하와 같은 형태도 취할 수 있다.

[0180] 〔1〕 불화 바이닐리덴계 수지 60질량%～85질량%와, 메타크릴산 에스터계 수지 40질량%～15질량%를 함유하는 표면층과,

[0181] 불화 바이닐리덴계 수지 0질량%～50질량%와 메타크릴산 에스터계 수지 100질량%～50질량%를 함유하는 이면층을 포함하고,

[0182] JIS K7133에 기초하여 측정되는 120℃에서 30분 가열했을 때의 필름의 흐름 방향의 가열 신축률이 -15%～-2%인,

[0183] 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름.

[0184] 〔2〕 상기 JIS K7133에 기초하여 측정되는 120℃에서 30분 가열했을 때의 필름의 폭 방향의 가열 신축률이 -3%~+1%인, 〔1〕에 기재된 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름.

[0185] 〔3〕 3차원 표면 가식 공법용인, 〔1〕 또는 〔2〕에 기재된 불소계 수지 다층 필름.

[0186] 〔4〕 상기 이면층은, 수지 성분 100질량부에 대해 자외선 흡수제 0.1~10질량부를 함유하는, 〔1〕~〔3〕 중 어느 하나에 기재된 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름.

[0187] 〔5〕 상기 자외선 흡수제는, 트라이아진계 화합물 및 벤조트라이아졸계 화합물로부터 선택되는 1종 이상인, 〔4〕에 기재된 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름.

[0188] 〔6〕 상기 표면층의 두께는 5~100㎛이며, 상기 이면층의 두께는 5~300㎛인, 〔1〕~〔5〕 중 어느 하나에 기재된 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름.

[0189] 〔7〕 JIS K7136에 기초하여 측정되는 헤이즈는 10% 미만인, 〔1〕~〔6〕 중 어느 하나에 기재된 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름.

[0190] 〔8〕 T 다이법에 의한 〔1〕~〔7〕 중 어느 하나에 기재된 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름을 제조하는 방법에 있어서,

[0191] T 다이의 립 간극의 폭을 나타내는 립 개도를 필름 두께로 나눈 값으로 정의되는 드래프트비를 4~35,

[0192] T 다이로부터 압출된 수지가 접촉하여 냉각되는 제 1 냉각 롤의 표면 온도를 20~90℃, 및

[0193] 필름의 권취 속도를 상기 제 1 냉각 롤의 회전 속도로 나눈 값으로 정의되는 드로비를 1.05~1.30

[0194] 으로 하여 제조하는 것을 포함하는, 상기 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름의 제조 방법.

[0195] 〔9〕 접착제층, 가식 기재 및 〔1〕~〔7〕 중 어느 하나에 기재된 진공 성형용 불소계 수지 다층 필름으로 이루어지는, 진공 성형용 가식 필름.

[0196] 〔10〕 상기 가식 기재는, 폴리염화 바이닐 수지, ABS 수지, 폴리카보네이트 수지 및 스타이렌계 엘라스토머로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 수지인, 〔9〕에 기재된 진공 성형용 가식 필름.

[0197] 〔11〕 〔9〕 또는 〔10〕에 기재된 진공 성형용 가식 필름을 이용하여 심재에 3차원 표면 가식 공법을 행하는 것을 포함하는, 자동차용 부품 또는 전화 제품용 부품의 제조 방법.

[0198] 〔12〕 〔11〕에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 자동차용 부품 또는 전화 제품용 부품.