



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0041130
(43) 공개일자 2025년03월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/36 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)
B32B 7/12 (2019.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 27/365 (2013.01)
B32B 27/308 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7004113
- (22) 출원일자(국제) 2023년07월21일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2025년02월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/026887
- (87) 국제공개번호 WO 2024/019172
국제공개일자 2024년01월25일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-116712 2022년07월21일 일본(JP)

- (71) 출원인
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈1621
- (72) 발명자
노모토 유사쿠
일본 니이가타켄 다이나ishi 구라시킴시 2방 28고
주식회사 쿠라레 나이
나카무라 기미토시
일본 니이가타켄 다이나ishi 구라시킴시 2방 28고
주식회사 쿠라레 나이
- (74) 대리인
특허법인코리아나

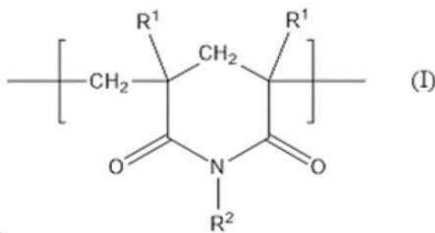
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **증착용 적층 기재 필름, 및 증착 적층 필름**

(57) 요약

본 발명이 해결해야 할 과제는, 내열성, 가요성, 치수 안정성이 높은, 그 적어도 일방의 면에 증착층을 형성하기 위해 사용되는 적층 기재 필름 및 그 적층 기재 필름과 증착층을 갖고 이루어지는, 증착 적층 필름을 제공하는 것이다.

본 발명은, 메타크릴산메틸 단위 5 ~ 73 질량% 와, 하기 식 (1) 로 나타내는 구조 단위 (r) 25 ~ 70 질량% 와, α-메틸스티렌 단위 1 ~ 48 질량% 와, 스티렌 단위 및 말레산 무수물 단위로 이루어지는 균에서 선택되는 적어도 1 종 1 ~ 48 질량% 와, 무치환 또는 N-치환 말레이미드 단위 0 ~ 20 질량% 를 갖는 메타크릴계 공중합체 (a) 를 함유하고, 또한 유리 전이 온도가 135 °C 이상인, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층 ; 과, 열가소성 수지 (b) 를 함유하는 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층 ; 을 구비하는 증착용 적층 기재 필름을 제공한다.



(식 (1) 중, R¹ 및 R² 는, 명세서에 기재된 바와 같다.)

(52) CPC특허분류

B32B 7/12 (2019.01)

B32B 2255/10 (2013.01)

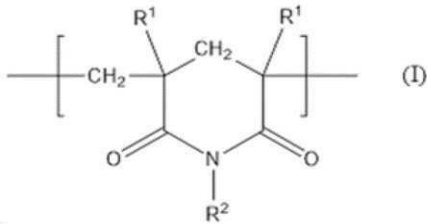
B32B 2255/205 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

메타크릴산메틸 단위 5 ~ 73 질량% 와, 하기 식 (1) 로 나타내는 구조 단위 (r) 25 ~ 70 질량% 와, α-메틸 스티렌 단위 1 ~ 48 질량% 와, 스티렌 단위 및 말레산 무수물 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 1 ~ 48 질량% 와, 무치환 또는 N-치환 말레이미드 단위 0 ~ 20 질량% 를 갖는 메타크릴계 공중합체 (a) 를 함유하고, 또한 유리 전이 온도가 135 °C 이상인, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층 ; 과, 열가소성 수지 (b) 를 함유하는 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층 ; 을 구비하는 증착용 적층 기재 필름.



(식 (1) 중, R¹ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기이고, R² 는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기 또는 방향 고리를 포함하는 탄소수 6 ~ 15 의 유기기이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

메타크릴계 수지 조성물 (I) 의 유리 전이 온도가 145 °C 이상인, 증착용 적층 기재 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

메타크릴계 수지 조성물 (I) 의 포화 흡수율이 3.0 질량% 이하인, 증착용 적층 기재 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

열가소성 수지 (b) 가 폴리카보네이트 수지인 증착용 적층 기재 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층과 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층이 공압출 성형체인 증착용 적층 기재 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층에 앵커층이 적층되어 이루어지는 증착용 적층 기재 필름.

청구항 7

제 1 항에 기재된 증착용 적층 기재 필름 중, 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층의 일방의 면에 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층이 적층되어 이루어지는 증착용 적층 기재 필름에 대해, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층측의 면에 증착층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 증착 적층 필름.

청구항 8

제 1 항에 기재된 증착용 적층 기재 필름 중, 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층의 양방의 면에 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층이 적층되어 이루어지는 증착용 적층 기재 필름에 대해, 어느 일방의 면에 증착층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 증착 적층 필름.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 기재된 증착 적층 필름의 증착층측의 면에, 열가소성 수지 시트가 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속조 시트.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
증착층과 열가소성 수지 시트는 접착제층을 개재하여 적층되어 있는 금속조 시트.

청구항 11

제 9 항에 있어서,
증착층과 열가소성 수지 시트가 드라이 라미네이트에 의해 적층되어 이루어지는 금속조 시트.

청구항 12

제 7 항 또는 제 8 항에 기재된 증착 적층 필름의 증착층측의 면이, 성형품에 첩합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속조 성형품.

청구항 13

제 9 항에 기재된 금속조 시트의 열가소성 수지 시트가 적층된 면이, 성형품에 첩합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속조 성형품.

청구항 14

제 10 항에 기재된 금속조 시트의 열가소성 수지 시트가 적층된 면이, 성형품에 첩합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속조 성형품.

청구항 15

제 11 항에 기재된 금속조 시트의 열가소성 수지 시트가 적층된 면이, 성형품에 첩합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속조 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 증착용 적층 기재 필름 및 금속조 시트 등에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은, 내열성이 높고, 흡수성이 낮고, 역학 강도, 젖음 장력이 큰, 메타크릴계 공중합체로 이루어지는 층에 증착층을 형성하기 위해 사용되는 증착용 적층 기재 필름 및 그 증착용 적층 기재 필름과 증착층을 갖고 이루어지는, 증착층과의 밀착성 등이 우수한 증착 적층 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 메타크릴 수지는 투명성, 내찰상성, 내후성 등이 우수하다. 메타크릴 수지를 표층 재료에 사용한 적층 필름은, 가옥의 벽, 가구, 가전 제품, 전자 기기, 표시 장치 등의 외관, 표면 강도, 내구성 등에 대한 요구가 높은 용도에 사용된다. 이러한 용도에 있어서, 의장성, 내찰상성, 대전 방지성, 도전성, 가스 배리어성 등의 기능 부여를 목적으로, 금속 증착층을 추가로 형성한 적층 필름이 요구되고 있다.

[0003] 그러나, 일반적으로, 메타크릴 수지층을 표층 재료에 사용한 적층 필름에 증착층을 형성한 경우, 메타크릴 수지층과 증착층의 밀착성이 매우 나쁘기 때문에, 사용하는 것이 곤란하다. 메타크릴 수지층과 증착층의 밀착성을 향상시키기 위해서, 유기계의 앵커층을 미리 형성시키는 경우도 있지만, 메타크릴 수지층과 앵커층의 재료

특성의 차이로부터 메타크릴 수지와 앵커층의 박리가 일어나는 경우가 있다.

[0004] 증착층과의 밀착성을 향상시키기 위해, 특허문헌 1 은, 메타크릴산메틸 단위, 무수 말레산 단위, 방향족 비닐 화합물 단위를 공중합하여 얻어지는 내열성 아크릴계 수지를 기재에 사용한 아크릴계 수지 적층체를 제안하고 있다. 무수 말레산 단위의 공중합에 의해 밀착성은 향상되지만, 얻어지는 적층체는 무르다. 특허문헌 2 는, 메타크릴 수지를 함유하는 수지 조성물 (a) 로 이루어지는 열가소성 수지층 (A) 의 적어도 일방의 면에, 스티렌계 단량체와 시안화아르니켈의 공중합체를 함유하는 수지 조성물 (b1) 로 이루어지는 스티렌계 수지층 (B1) 이 적층되어 이루어지는 금속 직접 증착용 적층 필름을 제안하고 있다. 시안화아르니켈의 공중합에 의해 밀착성은 향상되지만, 내열성이 부족하다. 또, 특허문헌 3 은, 글루타르이미드 구조 단위와 메타크릴산메틸 구조 단위를 갖는 글루타르이미드아크릴 수지를 형성하여 필름을 얻고, 그것을 2 축 연신하여 이루어지는 기재 필름을 제안하고 있다. 글루타르이미드 구조 단위를 포함함으로써 밀착성은 향상되지만, 흡수성이 높고 치수 안정성이 나쁘다.

[0005] 이상과 같이, 증착층과의 밀착성을 향상시켜, 내열성, 가요성, 치수 안정성을 높은 수준으로 균형을 잡는 수법에 관해서는 검토의 여지가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2008-94064호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2011-143584호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평6-256537호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기 사정을 감안하여, 본 발명의 목적은, 내열성, 가요성, 치수 안정성이 높고, 그 적어도 일방의 면에 증착층을 형성하기 위해 사용되는 적층 기재 필름 및 그 적층 기재 필름과 증착층을 갖고 이루어지는, 증착 적층 필름을 제공하는 데에 있다.

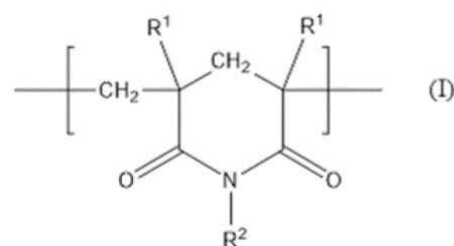
과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해 검토한 결과, 이하의 형태를 포함하는 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] [1]

[0010] 메타크릴산메틸 단위 5 ~ 73 질량% 와, 하기 식 (1) 로 나타내는 구조 단위 (r) 25 ~ 70 질량% 와, α-메틸 스티렌 단위 1 ~ 48 질량% 와, 스티렌 단위 및 말레산 무수물 단위로 이루어지는 균에서 선택되는 적어도 1 종 1 ~ 48 질량% 와, 무치환 또는 N-치환 말레이미드 단위 0 ~ 20 질량% 를 갖는 메타크릴계 공중합체 (a) 를 함유하고, 또한 유리 전이 온도가 135 °C 이상인, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층 ; 과, 열가소성 수지 (b) 를 함유하는 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층 ; 을 구비하는 증착용 적층 기재 필름.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] (식 (1) 중, R¹ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기이고, R² 는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 18 의 알킬

기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기 또는 방향 고리를 포함하는 탄소수 6 ~ 15 의 유기기이다.)

- [0014] [2]
- [0015] 메타크릴계 수지 조성물 (I) 의 유리 전이 온도가 145 °C 이상인, [1] 에 기재된 증착용 적층 기재 필름.
- [0016] [3]
- [0017] 메타크릴계 수지 조성물 (I) 의 포화 흡수율이 3.0 질량% 이하인, [1] 에 기재된 증착용 적층 기재 필름.
- [0018] [4]
- [0019] 열가소성 수지 (b) 가 폴리카보네이트 수지인 [1] 에 기재된 증착용 적층 기재 필름.
- [0020] [5]
- [0021] 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층과 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층이 공압출 성형체인 [1] 에 기재된 증착용 적층 기재 필름.
- [0022] [6]
- [0023] 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층에 앵커층이 적층되어 이루어지는 [1] 에 기재된 증착용 적층 기재 필름.
- [0024] [7]
- [0025] [1] 에 기재된 증착용 적층 기재 필름 중, 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층의 일방의 면에 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층이 적층되어 이루어지는 증착용 적층 기재 필름에 대해, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층측의 면에 증착층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 증착 적층 필름.
- [0026] [8]
- [0027] [1] 에 기재된 증착용 적층 기재 필름 중, 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층의 양방의 면에 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층이 적층되어 이루어지는 증착용 적층 기재 필름에 대해, 어느 일방의 면에 증착층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 증착 적층 필름.
- [0028] [9]
- [0029] [7] 또는 [8] 에 기재된 증착 적층 필름의 증착층측의 면에, 열가소성 수지 시트가 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속조 시트.
- [0030] [10]
- [0031] 증착층과 열가소성 수지 시트는 접착제층을 개재하여 적층되어 있는 [9] 에 기재된 금속조 시트.
- [0032] [11]
- [0033] 증착층과 열가소성 수지 시트가 드라이 라미네이트에 의해 적층되어 이루어지는 [9] 에 기재된 금속조 시트.
- [0034] [12]
- [0035] [7] 또는 [8] 에 기재된 증착 적층 필름의 증착층측의 면이, 성형품에 첩합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속조 성형품.
- [0036] [13]
- [0037] [9] 에 기재된 금속조 시트의 열가소성 수지 시트가 적층된 면이, 성형품에 첩합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속조 성형품.
- [0038] [14]
- [0039] [10] 에 기재된 금속조 시트의 열가소성 수지 시트가 적층된 면이, 성형품에 첩합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속조 성형품.
- [0040] [15]
- [0041] [11] 에 기재된 금속조 시트의 열가소성 수지 시트가 적층된 면이, 성형품에 첩합되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 금속조 성형품.

로 하는 금속조 성형품.

발명의 효과

- [0042] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은, 내열성, 가요성, 치수 안정성이 높다. 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은, 증착 프로세스에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은, 증착층과의 밀착성이 높고, 여러 용도에 있어서 고성능의 기능 부여가 가능해진다. 본 발명의 증착용 적층 기재 필름의 일 실시형태인 금속조 시트나 금속조 성형품에 있어서는, 금속조의 우수한 외관을 갖기 때문에, 차량 내외장재, 전자 기기의 내외장재, 건재용 사이징, 수지 세시 등의 건축·건재 분야, 가전 제품의 하우징 등으로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 본 명세서에 있어서, 단수형 (a, an, the 등) 은, 본 명세서에서 별도 명시가 있는 경우 또는 문맥상 분명하게 모순되는 경우를 제외하고, 단수와 복수를 포함하는 것으로 한다.
- [0045] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은, 증착에 사용되는 필름이다. 증착에는, 물리 증착과 화학 증착이 있다. 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은, 종래 공지된 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등의 물리 증착법, 또는 화학 증착법 등을 적절히 채용할 수 있다. 이들 중에서도 진공 증착법이 바람직한 방법으로서 이용된다.
- [0046] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름에 사용하는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은, 메타크릴계 공중합체 (a) 를 함유한다. 하나의 바람직한 실시형태에 있어서, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은, 메타크릴계 공중합체 (a) 와, 메타크릴 수지를 함유한다. 메타크릴계 수지 조성물 (I) 중의 메타크릴계 공중합체 (a) 의 함유량은 51 질량% 이상인 것이 바람직하고, 65 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90 질량% 이상인 것이 특히 바람직하고, 메타크릴계 공중합체 (a) 만으로 구성되어도 된다.
- [0047] [메타크릴계 공중합체 (a)]
- [0048] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, 메타크릴산메틸 단위 5 ~ 73 질량% 와, 구조 단위 (r) 25 ~ 70 질량% 와, α-메틸스티렌 단위 1 ~ 48 질량% 와, 스티렌 단위 및 말레산 무수물 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종 1 ~ 48 질량% 와, 무치환 또는 N-치환 말레이미드 단위 0 ~ 20 질량% 를 함유한다. 상기와 같이 메타크릴계 공중합체 (a) 에는 무치환 또는 N-치환 말레이미드 단위가 0 질량%, 즉 무치환 또는 N-치환 말레이미드 단위를 포함하지 않는 것도 포함된다. 본 발명에 사용하는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, 추가로 메타크릴산메틸에 공중합 가능한 그 밖의 비닐계 단량체 단위를 포함해도 된다. 본 발명에 있어서 중합체 중의 구조 단위란, 중합체를 구성하는 반복 단위 또는 당해 반복 단위 중 적어도 일부를 유도체 화하여 이루어지는 단위 (예를 들어, 무치환 혹은 N-치환 글루타르이미드 단위) 를 의미한다. 또, 본 명세서에 있어서는, 용어 「구조 단위」를 메타크릴산메틸 단위, 구조 단위 (r), α-메틸스티렌 단위, 스티렌 단위, 및 그 밖의 비닐계 단량체 단위를 총칭하여 사용하는 경우도 있다.
- [0049] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, 메타크릴산메틸 단위의 비율이, 전체 구조 단위에 대해, 5 ~ 73 질량% 이며, 6 ~ 70 질량% 가 바람직하고, 6 ~ 60 질량% 가 보다 바람직하고, 6 ~ 50 질량% 가 더욱 바람직하다. 얻어지는 메타크릴계 공중합체의 투명성 및 내열 분해성의 관점에서, 메타크릴산메틸 단위의 비율이 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, α-메틸스티렌 단위의 비율이, 전체 구조 단위에 대해, 1 ~ 48 질량% 이며, 3 ~ 40 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 35 질량% 가 보다 바람직하고, 7 ~ 30 질량% 가 더욱 바람직하다. 얻어지는 메타크릴계 공중합체의 내열성, 강성, 내열 분해성의 관점, 생산성 (중합성) 의 관점, 또한 후기하는 이웃하는 2 개의 (메트)아크릴산에서 유래하는 구조 단위의 분자 내 고리화에 의한 글루타르이미드화 반응의 저해를 억제하는 관점, 적층 기재 필름의 치수 안정성의 관점 등에서, α-메틸스티렌 단위의 비율이 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0051] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, 스티렌 단위 또는 말레산 무수물 단위의 비율이, 전체 구조 단위에 대해, 1 ~ 48 질량% 이며, 3 ~ 40 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 35 질량% 가 보다 바람직하고, 7 ~ 30 질량% 가 더욱 바람직하다. 얻어지는 메타크릴계 공중합체의 내열 분해성, 유동성, 내열성의 관점, 또한 후기하는 이웃하는 2 개의 (메트)아크릴산에서 유래하는 구조 단위의 분자 내 고리화에 의한 글루타르이미드

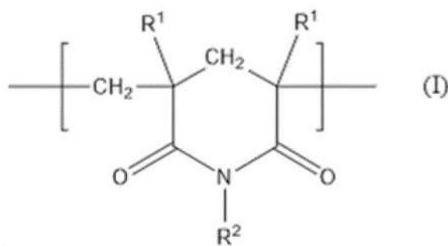
화 반응의 저해를 억제하는 관점, 적층 기재 필름의 외관의 관점 등에서, 스티렌 단위의 비율이 상기 범위인 것이 바람직하다. 얻어지는 메타크릴계 공중합체의 내열 분해성, 유동성의 관점, 또한 후기하는 이웃하는 2 개의 (메트)아크릴산에서 유래하는 구조 단위의 분자 내 고리화에 의한 글루타르이미드화 반응의 저해를 억제하는 관점, 적층 기재 필름의 외관의 관점 등에서, 말레산 무수물 단위의 비율이 상기 범위인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 생산성이 보다 우수한 스티렌 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0052] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, α-메틸스티렌 단위와 스티렌 단위의 합계 비율이, 전체 구조 단위에 대해, 2 ~ 40 질량% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 35 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 30 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. α-메틸스티렌 단위와 스티렌 단위의 합계 비율이 상기 범위에 있으면, 후기하는 이웃하는 2 개의 (메트)아크릴산에서 유래하는 구조 단위의 분자 내 고리화에 의한 글루타르이미드화 반응을 저해하기 어렵다. 또, α-메틸스티렌 단위의 비율이, α-메틸스티렌 단위와 스티렌 단위의 합계 비율에 대해, 30 ~ 95 질량% 인 것이 바람직하고, 35 ~ 90 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 40 ~ 85 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. α-메틸스티렌 단위의 비율이 상기 범위에 있으면, 본 발명에 사용하는 메타크릴계 공중합체는 내열성과 저흡수성의 균형이 우수하기 때문에, 얻어지는 필름의 치수 안정성이 양호하다.

[0053] 구조 단위 (r) 은, N-치환 혹은 무치환 글루타르이미드 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 고리 구조를 주사슬에 갖는 구조 단위이다.

[0054] N-치환 혹은 무치환 글루타르이미드 단위는, N-치환 혹은 무치환 2,6-디옥소피페리딘디일 구조를 갖는 단위이다. N-치환 혹은 무치환 2,6-디옥소피페리딘디일 구조를 갖는 단위로는, 식 (I) 로 나타내는 구조 단위를 들 수 있다.

[0055] [화학식 2]



[0056]

[0057] 식 (I) 중, R¹ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이고, 2 개의 R¹ 이 함께 메틸기인 것이 바람직하다.

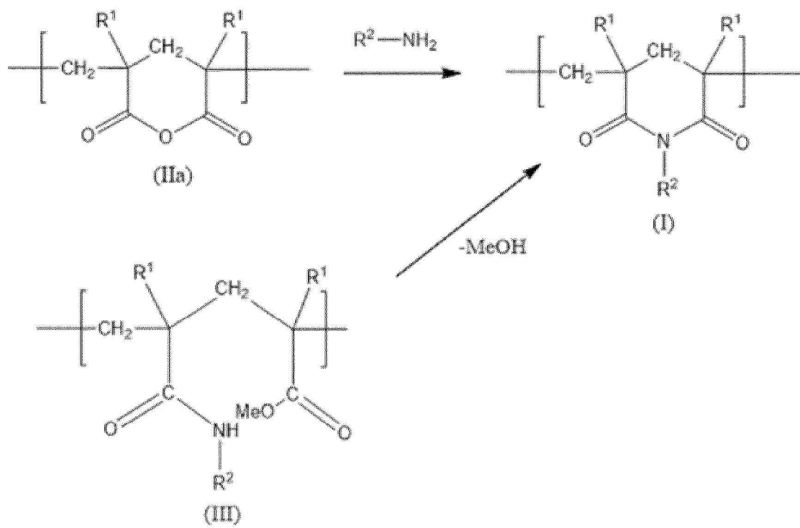
R² 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 또는 방향 고리를 포함하는 탄소수 6 ~ 15 의 유기기이고, 바람직하게는 메틸기, n-부틸기, 시클로헥실기 또는 벤질기이고, 보다 바람직하게는 메틸기, n-부틸기, 또는 시클로헥실기이고, 가장 바람직하게는 메틸기이다.

[0058] 또, 구조 단위 (r) 은, 예를 들어, 압출기에 있어서 전구체 폴리머에 이미드화제를 더해 혼련, 반응시키는 이미드 고리화 반응 등에 의해 형성할 수 있다. 바람직한 실시형태에 있어서, 식 (I) 로 나타내는 구조 단위는, 예를 들어 스킴 (i) 로 나타내는 바와 같이 대응하는 산 무수물 (IIa) 과 R²NH₂ 로 나타내는 이미드화제의 반응에 의해 생성해도 되고, 식 (III) 의 부분 구조를 갖는 공중합체의 분자 내 고리화 반응에 의해 생성해도 된다.

분자 내 고리화 반응에 의해 식 (III) 으로 나타내는 구조 단위를 식 (I) 로 나타내는 구조 단위로 변환하기 위해 가열하는 것이 바람직하다.

[0059] 스킴 (i)

[0060] [화학식 3]



[0061]

[0062] (식 중, R¹, R² 는 상기에 정의되는 바와 같다.)

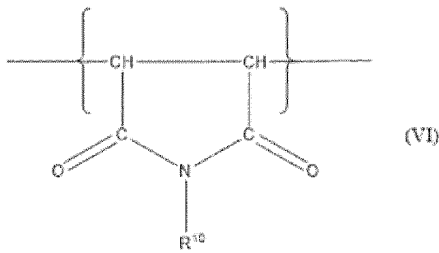
[0063] N-치환 혹은 무치환 글루타리미드 단위는, W02005/10838A1, 일본 공개특허공보 2010-254742호, 일본 공개특허공보 2008-273140호, 일본 공개특허공보 2008-274187호 등에 기재된 방법, 구체적으로는, 이웃하는 2 개의 메타크릴산메틸에서 유래하는 구조 단위 또는 무수 글루타르산 단위, 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, tert-부틸아민, n-헥실아민 등의 지방족 탄화수소기 함유 아민, 아닐린, 톨루이딘, 트리클로로아닐린, N-메틸벤질아민 등의 방향족 탄화수소기 함유 아민, 시클로헥실아민, N-메틸시클로헥실아민 등의 지환식 탄화수소기 함유 아민, 우레아, 1,3-디메틸우레아, 1,3-디에틸우레아, 1,3-디프로필우레아 등의 이미드화제를 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 이들 중에서, 1 급 아민은 필수이며 2 급 아민을 병용해도 되고, 1 급 아민으로는 메틸아민이 바람직하다. 이 이미드화 반응시에, 메타크릴산메틸 단위의 일부가 가수분해되어 카르복실기가 되는 경우가 있고, 이 카르복실기는, 에스테르화제로 처리하는 에스테르화 반응으로 원래의 메타크릴산메틸 단위로 되돌리는 것이 바람직하다. 에스테르화제로는, 본원의 효과를 발휘할 수 있는 범위이면 특별히 제한은 되지 않지만, 바람직하게는 디메틸카보네이트 등을 사용할 수 있다. 또, 에스테르화제에 더하여, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민 등의 3 급 아민을, 촉매로서 병용할 수도 있다.

[0064] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, 구조 단위 (r) 의 비율이, 전체 구조 단위에 대해, 25 ~ 70 질량% 이며, 30 ~ 68 질량% 가 바람직하고, 35 ~ 65 질량% 가 보다 바람직하고, 40 ~ 60 질량% 가 더욱 바람직하다. 얻어지는 메타크릴계 공중합체의 내열성, 내열 분해성, 저흡수성, 성형 가공성의 관점, 또한 적층 기재 필름의 치수 안정성, 증착층과의 밀착성의 관점 등에서, 구조 단위 (r) 의 비율이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0065] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, 구조 단위 (r) 등 외에, N-치환 혹은 무치환 말레이미드 단위를 포함해도 된다. N-치환 혹은 무치환 말레이미드 단위는, N-치환 혹은 무치환 2,5-피롤리딘디온 구조를 갖는 단위이다.

[0066] N-치환 혹은 무치환 2,5-피롤리딘디온 구조를 갖는 단위로는, 식 (VI) 로 나타내는 구조 단위를 들 수 있다.

[0067] [화학식 4]



[0068]

[0069] (식 (VI) 중, R¹⁰ 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기 또는 방향 고리를 포함하는 탄소수 6 ~ 15 의 유기기이다.)

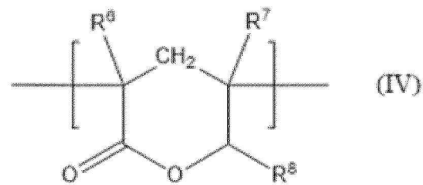
[0070] 식 (VI) 로 나타내는 구조 단위는, 식 (VI) 로 나타내는 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합하는 방법, 말레산 무수물을 포함하는 단량체 혼합물을 중합한 반응 생성물 중의 말레산 무수물 단위와 R³NH₂ 로 나타내는 이미드화제의 반응 등에 의해, 메타크릴계 공중합체에 함유시킬 수 있다.

[0071] N-치환 혹은 무치환 말레이미드 단위는, 일본 특허공보 소61-026924호, 일본 특허공보 평7-042332호, 일본 공개특허공보 평9-100322호, 일본 공개특허공보 2001-329021호 등에 기재된 방법, 구체적으로는, 말레산 무수물 단위에, 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, tert-부틸아민, n-헥실아민 등의 지방족 탄화수소기 함유 아민, 아닐린, 톨루이딘, 트리클로로아닐린 등의 방향족 탄화수소기 함유 아민, 시클로헥실아민 등의 지환식 탄화수소기 함유 아민, 우레아, 1,3-디메틸우레아, 1,3-디에틸우레아, 1,3-디프로필우레아 등의 이미드화제를 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 이들 중에서, 메틸아민이 바람직하다.

[0072] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, 구조 단위 (r) 등 외에, 그 밖의 비닐계 단량체 단위로부터 유도되는 구조 단위로서, 락톤 고리 단위를 포함해도 된다. 락톤 고리 단위는, >CH-O-C(=O)- 기를 고리 구조에 포함하는 구조 단위이다. >CH-O-C(=O)- 기를 고리 구조에 포함하는 구조 단위는, 고리 구성 원소의 수가 바람직하게는, 4 ~ 8 개, 보다 바람직하게는 5 ~ 6 개, 가장 바람직하게는 6 개이다. >CH-O-C(=O)- 기를 고리 구조에 포함하는 구조 단위로는, β-프로피오락톤디일 구조 단위, γ-부티로락톤디일 구조 단위, δ-발레로락톤디일 구조 단위 등의 락톤디일 구조 단위를 들 수 있다. >CH-O-C(=O)- 기를 고리 구조에 포함하는 구조 단위는, 예를 들어, 하이드록시기 및 에스테르기를 갖는 중합체를, 하이드록시기 및 에스테르기에 의한 분자 내 고리화에 의해 얻을 수 있다. 또한, 식 중의 「>C」 는 탄소 원자 C 에 결합손이 2 개 있는 것을 의미한다.

[0073] 예를 들어, δ-발레로락톤디일 구조 단위로는, 식 (IV) 로 나타내는 구조 단위를 들 수 있다.

[0074] [화학식 5]



[0075]

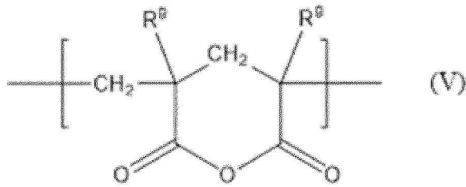
[0076] 식 (IV) 중, R⁶, R⁷ 및 R⁸ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 유기기, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 10 의 유기기, 보다 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 유기기이다. 여기서, 유기기는, 탄소수 1 ~ 20 이면, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 직사슬 혹은 분기형의 알킬기, 직사슬 혹은 분기형의 아릴기, -OCOCH₃ 기, -CN 기 등을 들 수 있다. 유기기는 산소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. R⁶ 및 R⁷ 은 메틸기인 것이 바람직하고, R⁸ 은 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0077] 락톤 고리 단위는, 일본 공개특허공보 2000-230016호, 일본 공개특허공보 2001-151814호, 일본 공개특허공보 2002-120326호, 일본 공개특허공보 2002-254544호, 일본 공개특허공보 2005-146084호 등에 기재된 방법, 예를

들어, 2-(하이드록시알킬)아크릴산에스테르에서 유래하는 구조 단위와 (메트)아크릴산메틸에서 유래하는 구조 단위의 분자 내 고리화 등에 의해, 메타크릴계 공중합체에 함유시킬 수 있다.

[0078] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (I) 는, 구조 단위 (r) 등 외에, 그 밖의 비닐계 단량체 단위로부터 유도되는 구조 단위로서, 무수 글루타르산 단위를 포함해도 된다. 무수 글루타르산 단위는, 2,6-디옥소디하이드로피란디일 구조를 갖는 단위이다. 2,6-디옥소디하이드로피란디일 구조를 갖는 단위로는, 식 (V) 로 나타내는 구조 단위를 들 수 있다.

[0079] [화학식 6]



[0080]

[0081] 식 (V) 중, R⁶ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기이며, 메틸기인 것이 바람직하다.

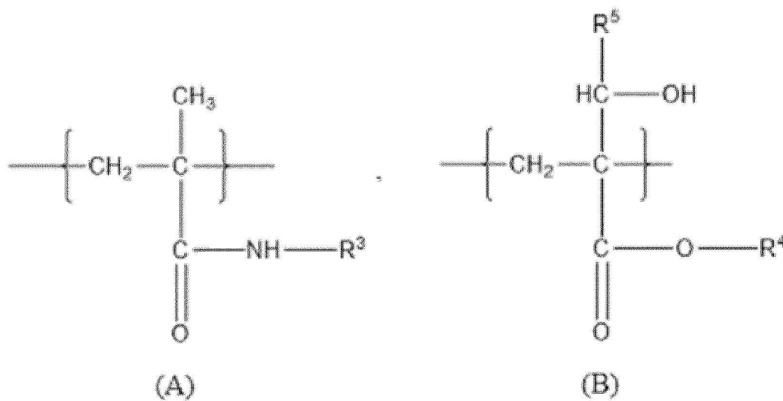
[0082] 2,6-디옥소디하이드로피란디일 구조를 갖는 단위는, 일본 공개특허공보 2007-197703호, 일본 공개특허공보 2010-96919호 등에 기재된 방법, 예를 들어, 이웃하는 2 개의 (메트)아크릴산에서 유래하는 구조 단위의 분자 내 고리화, (메트)아크릴산에서 유래하는 구조 단위와 (메트)아크릴산메틸에서 유래하는 구조 단위의 분자 내 고리화 등에 의해, 메타크릴계 공중합체에 함유시킬 수 있다.

[0083] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, 메타크릴산메틸 단위와 공중합 가능한 그 밖의 비닐계 단량체 단위를 포함해도 된다. 상기 그 밖의 비닐계 단량체 단위는, 메타크릴계 공중합체 (a) 에 요구되는 특성에 따라, 적절히 재료를 선택할 수 있지만, 열안정성, 유동성, 내약품성, 광학성, 타수지와와의 상용성 등의 특성이 특히 필요한 경우에는, 아크릴산에스테르 단량체 단위, 스티렌 및 α-메틸스티렌을 제외한 방향족 비닐 단량체 단위 그리고 시안화비닐 단량체 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다.

[0084] 상기 서술한 단량체 단위를 구성하는 단량체 중에서도, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴로니트릴로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이, 입수의 용이함의 관점에서, 바람직하다.

[0085] 메타크릴산메틸에 공중합 가능한 그 밖의 비닐계 단량체 단위로는, 예를 들어, 하기 식 (A) 로 나타내는 메타크릴산아미드 단위, 하기 식 (B) 로 나타내는 2- (하이드록시알킬)아크릴산에스테르 단위 등도 들 수 있다.

[0086] [화학식 7]



[0087]

[0088] (식 중, R³ 은 수소 원자, 탄소수 1 ~ 18 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 또는 방향 고리를 포함하는 탄소수 6 ~ 15 의 유기기이고, 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, n-부틸기, 시클로헥실기 또는 벤질기이고, 보다 바람직하게는 메틸기, n-부틸기, 또는 시클로헥실기이다. R⁴ 및 R⁵ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 유기기, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 10 의 유기기, 보다 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 유기기이다. 여기서, 유기기는, 탄소수 1 ~ 20 이면, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 직사슬 혹은 분기형의 알킬기, 직사슬 혹은 분기형의 아릴기, -OCOCH₃ 기, -CN 기 등을 들 수

있다. R^4 는 메틸기인 것이 바람직하고, R^5 는 수소 원자인 것이 바람직하다.)

[0089] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, 메타크릴산메틸 단위와 공중합 가능한 그 밖의 비닐계 단량체 단위 등의 비율이, 전체 구조 단위에 대해, 바람직하게는 0 ~ 20 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 15 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이다. 메타크릴산메틸 단위와 공중합 가능한 그 밖의 비닐계 단량체 단위의 비율이 20 질량% 를 초과하는 메타크릴계 공중합체는, 내열성, 강성이 저하된다. 또한, 각 단량체 단위의 비율은, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, 적외 분광법 등에 의해 측정할 수 있다.

[0090] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, 중량 평균 분자량 (Mw) 이, 바람직하게는 40,000 ~ 250,000, 보다 바람직하게는 50,000 ~ 200,000, 더욱 바람직하게는 60,000 ~ 180,000 이다. Mw 가 40,000 이상이면, 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은 내충격성이 우수하다. Mw 가 250,000 이하이면, 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 의 유동성이 향상되고, 성형 가공성이 향상된다.

[0091] 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정되는 크로마토그램을 표준 폴리스티렌의 분자량으로 환산하여 산출되는 값이다.

[0092] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, 유리 전이 온도가 135 °C 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 140 °C, 더욱 바람직하게는 145 °C 이며, 상한으로서 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 170 °C 이다.

[0093] 본 명세서에 있어서, 「유리 전이 온도 (Tg)」 는, JIS K 7121 에 준거하여 측정한다. 구체적으로는, 250 °C 까지 한 번 승온하고, 이어서 실온까지 냉각시키고, 그 후, 실온으로부터 250 °C 까지를 10 °C/분으로 승온시키는 조건에서 DSC 곡선을 측정한다. 2 회재의 승온시에 측정되는 DSC 곡선으로부터 구해지는 중간점을 「유리 전이 온도 (Tg)」 로서 구한다.

[0094] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 는, 멜트 플로 레이트 (이하, 「MFR」 이라고 칭한다) 가, 1.0 ~ 30 g/10 분의 범위인 것이 바람직하다. 이러한 MFR 의 하한치는 1.5 g/10 분 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.0 g/10 분인 것이 더욱 바람직하다. 또, 이러한 MFR 의 상한치는 25 g/10 분 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 g/10 분 이하인 것이 더욱 바람직하다. MFR 이 1.0 ~ 30 g/10 분의 범위에 있으면, 가열 용융 성형의 안정성이 양호하다. 또한, 본 명세서에 있어서의 메타크릴계 공중합체 (a) 의 MFR 이란, JIS K 7210 에 준거하여, 멜트 인덱서를 사용하여, 온도 230 °C, 3.8 kg 하중 하에서 측정된 값이다.

[0095] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a) 의 포화 흡수율의 측정은 하기 조건에서 실시할 수 있다. 메타크릴계 공중합체를 프레스 성형에 의해, 두께 1.0 mm 의 시트로 성형한다. 얻어진 프레스 성형 시트의 중앙부로부터, 50 mm × 50 mm 의 시험편을 잘라내고, 90 °C 의 건조기에서, 16 시간 이상 건조시킨다. 건조 후의 시험편을 데시케이터 내에서, 실온까지 냉각한 후, 0.1 mg 까지 중량을 측정하고, 그 중량을 초기 중량 W_0 로 한다. 23 °C 의 증류수에 시험편을 침지하고, 24 시간 침지 후, 시험편을 물로부터 꺼내고, 표면의 수분을 청정하고 마른 천 또는 필터지로 모두 닦아낸다. 물로부터 꺼내어 1 분 이내에, 재차 시험편을 0.1 mg 까지 측정한다. 시험편을 다시 침지하고, 24 시간 후에 다시 상기와 동일한 방법으로 중량을 측정한다. 시험편의 중량 변화율이, W_0 의 0.02 % 이내가 되었을 때의 중량을, 포화 중량 W_s 로 한다. 식 (1) 으로부터 포화 흡수율을 산출할 수 있다.

[0096] [수학식 1]

[0097]
$$\text{포화 흡수율} = [W_s - W_0/W_0] \times 100 \quad (1)$$

[0098] 포화 흡수율은, 바람직하게는 3.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 2.7 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2.5 질량% 이하이다.

[0099] [메타크릴 수지]

[0100] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은 메타크릴 수지를 포함해도 된다. 메타크릴 수지의 함유량은 1 ~ 49 질량% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 40 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 30 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은, 메타크릴 수지를 포함함으로써 유동성이 개량된다.

- [0101] 상기 메타크릴 수지는, 메타크릴산에스테르에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 수지이다. 이러한 메타크릴산에스테르로는, 메타크릴산메틸 (이하, 「MMA」라고 칭한다), 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산tert-부틸, 메타크릴산펜틸, 메타크릴산헥실, 메타크릴산헵틸, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산노닐, 메타크릴산데실, 메타크릴산도데실 등의 메타크릴산알킬에스테르 ; 메타크릴산1-메틸시클로펜틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산시클로헵틸, 메타크릴산시클로옥틸, 메타크릴산트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-일 등의 메타크릴산시클로알킬에스테르 ; 메타크릴산페닐 등의 메타크릴산아릴에스테르 ; 메타크릴산벤질 등의 메타크릴산아르알킬에스테르 ; 등을 들 수 있고, 입수성의 관점에서, MMA, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 및 메타크릴산tert-부틸이 바람직하고, MMA 가 가장 바람직하다. 메타크릴산에스테르는 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 메타크릴 수지에 있어서의 메타크릴산에스테르에서 유래하는 구조 단위의 함유량은 90 질량% 이상이 바람직하고, 95 질량% 이상이 보다 바람직하고, 98 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 메타크릴산에스테르에서 유래하는 구조 단위만이어도 된다.
- [0102] 메타크릴 수지는, 3 연자 표시의 신디오택티시티 (rr) 의 하한이, 56 % 이상인 것이 바람직하고, 57 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 58 % 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 구조의 함유량의 하한치가 56 % 이상임으로써, 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은 내열성이 우수한 것이 된다.
- [0103] 여기서, 3 연자 표시의 신디오택티시티 (rr) (이하, 간단히 「신디오택티시티 (rr)」라고 칭하는 경우가 있다.) 는 연속하는 3 개의 구조 단위의 연쇄 (3 연자, triad) 가 갖는 2 개의 연쇄 (2 연자, diad) 가, 모두 라세모 (rr 이라고 표기한다) 인 비율이다. 또한, 폴리머 분자 중의 구조 단위의 연쇄 (2 연자, diad) 에 있어서 입체 배치가 동일한 것을 메소 (meso), 반대인 것을 라세모 (racemo) 라고 칭하고, 각각 m, r 로 표기한다.
- [0104] 메타크릴 수지의 신디오택티시티 (rr) (%) 는, 중수소화칼로로포름 중, 30 °C 에서, ¹H-NMR 스펙트럼을 측정하고, 그 스펙트럼으로부터 테트라메틸실란 (TMS) 을 0 ppm 으로 했을 때의, 0.6 ~ 0.95 ppm 의 영역의 면적 (Y) 과 0.6 ~ 1.35 ppm 의 영역의 면적 (Z) 을 측정하고, 식 : (Y/Z) × 100 으로 산출할 수 있다.
- [0105] 메타크릴 수지의 중량 평균 분자량 (이하, 「Mw」라고 칭한다) 은 40,000 ~ 500,000 이 바람직하고, 60,000 ~ 300,000 이 보다 바람직하고, 80,000 ~ 200,000 이 더욱 바람직하다. 이러한 Mw 가 40,000 이상임으로써, 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은, 역학 강도가 우수한 것이 되고, 500,000 이하임으로써, 유동성이 양호해진다.
- [0106] 메타크릴 수지의 유리 전이 온도는, 100 °C 이상인 것이 바람직하고, 105 °C 이상인 것이 보다 바람직하고, 110 °C 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 유리 전이 온도가 100 °C 이상임으로써, 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은, 내열성이 우수한 것이 된다.
- [0107] 메타크릴 수지의 23 °C 수중에 있어서의 포화 흡수율은, 2.5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 2.3 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.1 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 포화 흡수율이 2.5 질량% 이하임으로써, 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은, 내습성이 우수한 것이 되어, 흡습에서 기인하는 적층체의 휨을 억제할 수 있다.
- [0108] 메타크릴 수지의 MFR 은 1 ~ 20 g/10 분의 범위인 것이 바람직하다. 이러한 MFR 의 하한치는 1.2 g/10 분 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 g/10 분 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 이러한 MFR 의 상한치는 15 g/10 분 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 g/10 분 이하인 것이 더욱 바람직하다. MFR 이 1 ~ 10 g/20 분의 범위에 있으면, 가열 용융 성형의 안정성이 양호하다.
- [0109] [메타크릴계 수지 조성물 (I)]
- [0110] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은, 유리 전이 온도가 135 °C 이상, 바람직하게는 140 °C, 보다 바람직하게는 145 °C 이며, 상한으로서 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 170 °C 이다. 유리 전이 온도가 135 °C 이상임으로써, 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은 치수 안정성이 양호하다.
- [0111] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은, 멜트 플로 레이트 (이하, 「MFR」이라고 칭한다) 가, 1.0 ~ 30 g/10 분의 범위인 것이 바람직하다. 이러한 MFR 의 하한치는 1.5 g/10 분 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.0 g/10 분인 것이 더욱 바람직하다. 또, 이러한 MFR 의 상한치는 25 g/10 분 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 g/10 분 이하인 것이 더욱 바람직하다. MFR 이 1.0 ~ 30 g/10 분의 범위에 있으면, 가열 용융

성형의 안정성이 양호하다.

- [0112] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은, 포화 흡수율이, 바람직하게는 3.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 2.5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2.0 질량% 이하이다. 포화 흡수율이 3.0 질량% 이하이므로써, 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은 치수 안정성이 양호하다.
- [0113] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라 필러를 포함하고 있어도 된다. 필러로는, 탄산칼슘, 텔크, 카본 블랙, 산화티탄, 실리카, 클레이, 황산바륨, 탄산마그네슘 등을 들 수 있다. 본 발명의 수지 조성물에 함유할 수 있는 필러의 양은, 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 바람직하게는 1.5 질량% 이하이다.
- [0114] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 다른 중합체를 포함하고 있어도 된다. 다른 중합체로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리노르보르넨 등의 폴리올레핀 수지 ; 에틸렌계 아이오노머 ; 폴리스티렌, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 하이 임팩트 폴리스티렌, AS 수지, ABS 수지, AES 수지, AAS 수지, ACS 수지, MBS 수지 등의 스티렌계 수지 ; 메틸메타크릴레이트-스티렌 공중합체 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지 ; 나일론 6, 나일론 66, 폴리아미드 엘라스토머 등의 폴리아미드 ; 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 폴리아세탈, 폴리불화비닐리덴, 폴리우레탄, 페녹시 수지, 변성 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌술폰과이드, 실리콘 변성 수지 ; 실리콘 고무 ; 아크릴계 다층 공중합체 엘라스토머 ; 메틸메타크릴레이트 중합체 블록-아크릴산 n -부틸 중합체 블록의 디블록 공중합체, 트리블록 공중합체 등의 아크릴계 열가소성 엘라스토머 ; SEPS, SEBS, SIS 등의 스티렌계 열가소성 엘라스토머 ; IR, EPR, EPDM 등의 올레핀계 고무 등을 들 수 있다. 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 에 함유될 수 있는 다른 중합체의 양은, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 가장 바람직하게는 0 질량% 이다.
- [0115] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 산화방지제, 열 열화 방지제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 활제, 이형제, 고분자 가공 보조제, 대전 방지제, 난연제, 염 안료, 광 확산제, 유기 색소, 광택 제거제, 형광제 등의 첨가제를 함유하고 있어도 된다.
- [0116] 이들 첨가제는, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또, 이들 첨가제는, 메타크릴계 공중합체 (a) 를 제조할 때의 중합 반응액에 첨가해도 되고, 제조된 메타크릴계 공중합체 (a) 에 첨가해도 되고, 본 발명에 관련되는 메타크릴계 수지 조성물 (I) 을 조제할 때에 첨가해도 된다. 본 발명의 메타크릴계 수지 조성물 (I) 에 함유되는 첨가제의 함계량은, 성형체의 외관 불량을 억제하는 관점에서, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 에 대해, 바람직하게는 7 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 4 질량% 이하이다.
- [0117] 본 발명의 메타크릴계 수지 조성물 (I) 의 조제 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 메타크릴 수지의 존재하에 메타크릴산메틸 등을 포함하는 단량체 혼합물을 중합하여 메타크릴계 공중합체 (a) 를 생성시키는 방법이나, 메타크릴계 공중합체 (a) 및 메타크릴 수지를 용융 혼련하는 방법을 들 수 있다. 용융 혼련시에, 필요에 따라 다른 중합체나 첨가제를 혼합해도 되고, 메타크릴계 공중합체 (a) 를 다른 중합체 및 첨가제와 혼합한 후에 메타크릴 수지와 혼합해도 되고, 메타크릴 수지를 다른 중합체 및 첨가제와 혼합한 후에 메타크릴계 공중합체 (a) 와 혼합해도 되고, 그 밖의 방법이어도 된다. 혼련은, 예를 들어, 니더 루더, 압출기, 믹싱 롤, 뱅버리 믹서 등의 이미 알려진 혼합 장치 또는 혼련 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 이들 중, 2 축 압출기가 바람직하다.
- [0118] [수지 조성물 (T)]
- [0119] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름에 사용하는 수지 조성물 (T) 는, 열가소성 수지 (b) 를 함유한다. 열가소성 수지 (b) 는, 본 발명 증착용 적층 기재 필름을 사용하여 얻은 금속 증착 적층 필름의 용도에 따라 적절히 선택하면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 메타크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리 고리형 올레핀 수지, ABS 수지, AAS 수지 등의 스티렌계 수지, 폴리불화비닐리덴 수지 등을 들 수 있고, 투명성이나 성형성의 관점에서, 폴리카보네이트 수지가 바람직하다.
- [0120] 폴리카보네이트 수지는, 바람직하게는 비스페놀 A 등의 2 가 페놀과 카보네이트 전구체를 공중합하여 얻어진다.
- [0121] 상기 폴리카보네이트 수지의 M_w 는 10,000 ~ 100,000 의 범위가 바람직하고, 20,000 ~ 70,000 의 범위인 것이 보다 바람직하다. 이러한 M_w 가 10,000 이상이므로써 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은 내충격성, 내열성이 우수하고, 100,000 이하이므로써, 폴리카보네이트 수지는 성형 가공성이 우수하고, 본 발명의 증착용 적층

기재 필름의 생산성을 높일 수 있다.

- [0122] 상기 폴리카보네이트 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 예를 들어, 스미카 폴리카보네이트사 「SD 폴리카 (등록상표)」, 미즈비시 엔지니어링 플라스틱 주식회사 제조 「유피론/노바렉스 (등록상표)」, 이데미츠코산 주식회사 제조 「터프론 (등록상표)」, 데이진카세이 주식회사 제조 「관라이트 (등록상표)」 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0123] 상기 폴리카보네이트 수지는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 다른 중합체를 함유하고 있어도 된다. 이러한 다른 중합체로는, 메타크릴 수지, 상기한 메타크릴계 수지 조성물 (I) 이 함유하고 있어도 되는 다른 중합체와 동일한 것을 사용할 수 있다. 이들 다른 중합체는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 병용해도 된다.
- [0124] 수지 조성물 (T) 에 있어서의 이들 다른 중합체의 함유량은 15 질량% 이하인 것이 바람직하고, 10 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0125] 상기 수지 조성물 (T) 는, 필요에 따라 각종 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 첨가제로는, 상기한 메타크릴계 수지 조성물 (I) 이 함유하고 있어도 되는 첨가제와 동일한 것을 사용할 수 있다. 이들 첨가제의 함유량은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 적절히 설정할 수 있고, 폴리카보네이트의 경우, 100 질량부에 대해, 산화 방지제의 함유량은 0.01 ~ 1 질량부, 자외선 흡수제의 함유량은 0.01 ~ 3 질량부, 광 안정제의 함유량은 0.01 ~ 3 질량부, 활제의 함유량은 0.01 ~ 3 질량부, 염료·안료의 함유량은 0.01 ~ 3 질량부가 바람직하다.
- [0126] 본 발명에 사용되는 수지 조성물 (T) 는, 유리 전이 온도가 120 ~ 160 ℃ 인 것이 바람직하다. 또, 수지 조성물 (T) 는, 그 유리 전이 온도가, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 의 유리 전이 온도와 동일한 정도인 것이 바람직하다. 구체적으로, 수지 조성물 (T) 의 유리 전이 온도와 메타크릴계 수지 조성물 (I) 의 유리 전이 온도의 차의 절대치 $|\Delta T_g|$ 는, 바람직하게는 15 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 10 ℃ 이하이다. $|\Delta T_g|$ 가 15 ℃ 이하이면, 증착용 적층 기재 필름의 고온 고습하에서의 휨의 발생을 억제하는 효과가 보다 높아진다.
- [0127] 본 발명에 사용되는 수지 조성물 (T) 는, 80 ℃ 수중에 있어서의 포화 흡수율이 0.1 ~ 1.0 질량% 인 것이 바람직하다. 또, 수지 조성물 (T) 는, 그 포화 흡수율이, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 의 포화 흡수율과 동일한 정도인 것이 바람직하다. 구체적으로, 수지 조성물 (T) 의 포화 흡수율과 메타크릴계 수지 조성물 (I) 의 포화 흡수율의 차의 절대치 $|\Delta \text{포화 흡수율}|$ 은, 바람직하게는 4.5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 4.0 질량% 이하이다. 양 수지의 포화 흡수율차가 4.5 질량% 이하이면, 적층체의 고온 고습하에서의 휨의 발생을 억제하는 효과가 보다 높아진다.
- [0128] 본 발명에 사용되는 수지 조성물 (T) 의 MFR 은 1 ~ 30 g/10 분의 범위인 것이 바람직하고, 3 ~ 20 g/10 분의 범위인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 10 g/10 분의 범위인 것이 더욱 바람직하다. MFR 이 1 ~ 30 g/10 분의 범위에 있으면, 가열 용융 성형의 안정성이 양호하다.
- [0129] 또한, 본 명세서에 있어서의 수지 조성물 (T) 의 MFR 이란, 멜트 인덱서를 사용하여, 온도 300 ℃, 1.2 kg 하중하의 조건에서 측정된 것이다.
- [0130] [증착용 적층 기재 필름]
- [0131] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층 및 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층을 갖는다. 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층 및 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층을 모두 1 층씩 가져도 되고, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층 및/또는 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층을, 각각 복수 갖고 있어도 된다.
- [0132] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층 및 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층 이외에, 다른 수지로 이루어지는 층 (다른 수지층) 을 갖고 있어도 된다. 이러한 다른 수지층에 포함되는 수지로는, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 및 수지 조성물 (T) 이외의 각종 열가소성 수지 ; 열경화 수지 ; 에너지선 경화 수지 ; 등을 들 수 있다.
- [0133] 상기한 다른 수지층으로서, 내찰상성 층, 대전 방지층, 방오층, 마찰 저감층, 방현층, 반사 방지층, 점착층, 충격 강도 부여층, 앵커층 등을 들 수 있다.
- [0134] 이들 다른 수지층은 1 층이어도 되고, 복수여도 된다. 또 이들 다른 수지층이 복수 있는 경우, 서로 동일한

수지로 되어 있어도 되고, 상이한 수지로 되어 있어도 된다. 본 발명의 증착용 적층 기재 필름에 있어서, 이러한 다른 수지층의 배치 순서에는 특별히 제한은 없고, 표면이어도 되고, 내층이어도 된다.

- [0135] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름의 두께는, 우수한 외관을 유지하면서 생산성 좋게 제조하는 관점에서, 0.03 ~ 0.5 mm 의 범위인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 0.4 mm 인 것이 보다 바람직하고, 0.07 ~ 0.3 mm 의 범위인 것이 더욱 바람직하다.
- [0136] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름에 있어서의 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층의 두께는 0.01 ~ 0.1 mm 의 범위인 것이 바람직하고, 0.015 ~ 0.09 mm 의 범위인 것이 보다 바람직하고, 0.02 ~ 0.08 mm 의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 이러한 두께가 0.01 mm 미만이면 내찰상성 및 내후성이 부족한 경우가 있다. 또 0.1 mm 를 초과하면 내충격성이 부족한 경우가 있다.
- [0137] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름에 있어서의 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층의 두께는 0.02 ~ 0.4 mm 의 범위인 것이 바람직하고, 0.035 ~ 0.31 mm 의 범위인 것이 보다 바람직하고, 0.08 ~ 0.27 mm 의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 내충격성 및 생산성의 관점에서, 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층의 두께가 상기 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0138] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름에 있어서의 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층의 두께는, 증착용 적층 기재 필름의 두께에 대해, 2 ~ 20 % 의 범위인 것이 바람직하고, 3 ~ 17 % 의 범위인 것이 보다 바람직하고, 4 ~ 15 % 의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 찰상성, 내후성 및 내충격성의 관점에서, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층의 두께가 상기 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0139] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름에 있어서의 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층의 두께는, 적층체의 두께에 대해, 80 ~ 98 % 의 범위인 것이 바람직하고, 83 ~ 97 % 의 범위인 것이 보다 바람직하고, 85 ~ 96 % 의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 내충격성 및 내후성의 관점에서, 본 발명의 증착용 적층 기재 필름의 두께에 대한 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층의 두께의 비율이 상기 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0140] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름이 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층 및 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층만을 갖는 경우, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층을 (1), 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층을 (2) 로 표기하면, 본 발명 증착용 적층 기재 필름의 적층 순서로는, (1) - (2) ; (1) - (2) - (1) ; (2) - (1) - (2) ; (1) - (2) - (1) - (2) - (1) ; 등을 들 수 있고, 내찰상성을 높이는 관점에서, (1) - (2) ; (1) - (2) - (1) ; (1) - (2) - (1) - (2) - (1) ; 등, 적어도 일방의 표면이 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층이 되도록 적층되어 있는 것이 바람직하다.
- [0141] 또, 본 발명의 증착용 적층 기재 필름이 다른 수지층을 갖는 경우에는, 이러한 다른 수지층을 (3) 으로 표기했을 경우, 본 발명의 적층체의 적층 순서로는, (1) - (2) - (3) ; (3) - (1) - (2) ; (3) - (1) - (2) - (3) ; (3) - (1) - (2) - (1) - (3) ; (1) - (2) - (3) - (2) - (1) ; 등을 들 수 있다. 예를 들어 (3) 이, 앵커층인 경우, 이러한 본 발명의 증착용 적층 기재 필름의 적층 순서는, 앵커층을 (3') 로 표기하면, (3') - (1) - (2) ; (3') - (1) - (2) - (3') , (3') - (1) - (2) - (1) - (3') 등, 적어도 일방의 표면이 앵커층이 되도록 적층되어 있는 것이 바람직하다.
- [0142] 또, 본 발명의 증착용 적층 기재 필름이 (3) 에 더하여, 추가로 (3) 과는 상이한 다른 수지층을 갖는 경우에는, 이러한 (3) 과는 상이한 다른 수지층을 (4) 로 표기했을 경우, 본 발명의 적층체의 적층 순서로는, (1) - (2) - (3) - (4) ; (4) - (3) - (1) - (2) ; (4) - (3) - (1) - (2) - (3) ; (4) - (1) - (2) - (3) ; (4) - (3) - (1) - (2) - (3) - (4) ; (4) - (3) - (1) - (2) - (1) - (3) - (4) ; 등을 들 수 있다.
- [0143] 고온 고습하에 있어서의 휨의 발생을 억제하는 관점에서, 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은 두께 방향으로 대칭이 되는 적층 순서로 하는 것이 바람직하고, 또한 각 층의 두께도 대칭으로 되어 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0144] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름의 전광선 투과율은 80 % 이상인 것이 바람직하고, 85 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 % 이상인 것이 더욱 바람직하다. 전광선 투과율이 80 % 이상임으로써, 본 발명에서 얻어지는 증착용 적층 기재 필름은 외관 품위가 우수하다. 전광선 투과율은 JIS K 7105 에 준한 방법으로 측정할 수 있다.
- [0145] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름은, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층의 표면의 젖음 장력이, 바람직하게는 38 mN/m 이상, 보다 바람직하게는 39 mN/m 이상, 더욱 바람직하게는 40 mN/m 이상이다. 표면의 젖음 장력이 적어도 38 mN/m 이상이면, 본 발명의 증착용 적층 기재 필름과 증착층의 접착 강도가 향상된다.

표면의 젖음 장력을 조정하기 위해서, 예를 들어, 코로나 방전 처리, 오존 분사, 자외선 조사, 화염 처리, 화학 약품 처리, 그 밖의 종래 공지된 표면 처리를 실시할 수 있다. 젖음 장력은 JIS K 6768 에 준한 방법으로 측정할 수 있다.

- [0146] 본 발명의 증착용 적층 기재 필름의 제조 방법으로 특별히 제한은 없지만, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층과 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층의 적층은, 통상, 다층 성형에 의해 실시하는 것이 바람직하다. 다층 성형으로는, 다층 압출 성형, 다층 블로우 성형, 다층 프레스 성형, 다색 사출 성형 등의 첩합 성형법 등을 들 수 있고, 생산성의 관점에서 다층 압출 성형이 바람직하다.
- [0147] 다른 수지층을 더 적층하는 방법으로는, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층 및 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층과 함께 상기한 방법으로 다층 성형하는 방법, 미리 제작한 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층 또는 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층의 표면에 유동성의 다른 수지를 도포하여 건조 또는 경화하는 방법, 미리 제작한 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층 또는 수지 조성물 (T) 의 표면에 점착층을 개재하여 첩합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0148] 다층 압출 성형의 방법은 특별히 한정되지 않고, 열가소성 수지의 다층 적층체의 제조에 사용되는 공지된 다층 압출 성형법을 바람직하게 채용할 수 있고, 보다 바람직하게는 플랫폼한 T 다이와 표면이 경면 마무리된 폴리싱 롤을 구비한 장치에 의해 성형된다.
- [0149] 이 경우의 T 다이의 방식으로는, 가열 용융 상태의 메타크릴계 수지 조성물 (I) 및 수지 조성물 (T) 를 T 다이 유입 전에 적층하는 피드 블록 방식, 수지 조성물 (I) 및 수지 조성물 (T) 를 T 다이 내부에서 적층되는 멀티 매니폴드 방식 등을 채용할 수 있다. 증착용 적층 기재 필름을 구성하는 각 층간의 계면의 평활성을 높이는 관점에서, 멀티 매니폴드 방식이 바람직하다.
- [0150] 또, 이 경우의 폴리싱 롤로는, 금속 롤이나 외주부에 금속제 박막을 구비한 탄성 롤 (이하, 금속 탄성 롤이라고 하는 경우가 있다.) 등을 들 수 있다. 금속 롤로는, 고강성이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 드릴드 롤, 스파이럴 롤 등을 들 수 있다. 금속 롤의 표면 상태는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 경면이어도 되고, 모양이나 요철 등이 있어도 된다. 금속 탄성 롤은, 예를 들어, 대략 원기둥 형상의 자유롭게 회전할 수 있도록 형성된 축 롤과, 이 축 롤의 외주면을 덮도록 배치되고, 필름상물에 접촉하는 원통형의 금속제 박막과, 이들 축 롤 및 금속제 박막의 사이에 봉입된 유체로 이루어지고, 유체에 의해 금속 탄성 롤은 탄성을 나타낸다. 축 롤은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스테인리스강 등으로 이루어진다. 금속제 박막은, 예를 들어, 스테인리스강 등으로 이루어지고, 그 두께는 2 ~ 5 mm 정도인 것이 바람직하다. 금속제 박막은, 굴곡성이나 가요성 등을 갖고 있는 것이 바람직하고, 용접 이음부가 없는 심리스 구조인 것이 바람직하다. 이와 같은 금속제 박막을 구비한 금속 탄성 롤은, 내구성이 우수함과 함께, 금속제 박막을 경면화하면 통상적인 경면 롤과 동일한 취급을 할 수 있고, 금속제 박막에 모양이나 요철을 부여하면 그 형상을 전사할 수 있는 롤이 되므로, 사용하기 편리하다.
- [0151] 메타크릴계 수지 조성물 (I) 및 수지 조성물 (T) 는, 다층 성형 전 및/또는 다층 성형시에, 필터에 의해 용융 여과하는 것이 바람직하다. 용융 여과한 각 수지 조성물을 사용하여 다층 성형함으로써, 이물질이나 겔에서 기인하는 결점이 적은 적층체가 얻어진다. 사용되는 필터의 여과재에 특별히 한정은 없고, 사용 온도, 점도, 여과 정밀도에 따라 적절히 선택되고, 예를 들어 유리 섬유 등으로 이루어지는 부직포 ; 폐놀 수지 함침 셀룰로오스 필름 ; 금속 섬유 부직포 소결 필름 ; 금속 분말 소결 필름 ; 철망 ; 혹은 이들을 조합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도 내열성 및 내구성의 관점에서 금속 섬유 부직포 소결 필름을 복수 장 적층하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0152] 상기 필터의 여과 정밀도에 특별히 제한은 없지만, 30 μm 이하인 것이 바람직하고, 10 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0153] 이하, 다른 수지 조성물로 이루어지는 층의 일례로서, 앵커층에 대해 상세하게 설명한다. 앵커층은, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층과 증착층의 밀착성을 향상시키기 위해 형성된다.
- [0154] 앵커층은, 특별히 한정되지 않는다. 일례를 들면, 앵커층은, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층과의 밀착성이 좋고, 또한, 증착층 구성 재료의 수리성이 좋은 원료이면 되고, 아크릴계 수지, 니트로셀룰로오스계 수지, 폴리우레탄계 수지 (폴리올 수지를 주제로 하고, 이소시아네이트계 수지를 경화제로서 경화 시킨 것을 포함한다), 아크릴우레탄계 수지 (아크릴폴리올 수지를 주제로 하고, 이소시아네이트계 수지를 경화제로 하여 경화시킨 것을 포함한다), 폴리에스테르계 수지, 스티렌-말레산계 수지, 염소화 PP 계 수지 등이다. 이

들 중에서도, 앵커층은, 얻어지는 적층 필름 (증착용 적층 기재 필름, 증착 적층 필름) 의 밀착성이 보다 우수한 점에서, 아크릴계 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

- [0155] 아크릴계 수지는 특별히 한정되지 않고, 상기한 메타크릴 수지의 범주에 포함되는 것이어도 된다. 앵커층의 두께는, 0.1 ~ 3 μm 가 바람직하다. 앵커층은 두께가 상기 범위임으로써, 적층 필름은, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층과 증착층의 밀착성이 우수하다.
- [0156] 앵커층은, 착색제나 금속 안료가 부여됨으로써, 의장성이 부여되어도 된다. 예를 들어, 착색제로서 옐로 안료가 배합됨으로써, 필름은, 금속의 외관을 표현할 수 있다. 착색제의 종류나 함유량은, 원하는 금속조의 외관에 따라 적절히 조정될 수 있다. 또, 앵커층은, 대전 방지제가 배합됨으로써, 대전 방지 효과 등의 기능이 부여되어도 된다. 또한, 앵커층은, 이소시아네이트계 수지를 갖는 경화제가 혼합되어도 된다. 이소시아네이트계 수지를 갖는 경화제가 혼합됨으로써, 얻어지는 적층 필름은, 내열성, 내후성, 내수성이 보다 향상될 수 있다.
- [0157] 앵커층을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 일례를 들면, 앵커층은, 롤 코터 등을 사용하여, 적절히 용제 (예를 들어 메틸에틸케톤, 톨루엔, 아세트산에틸 등) 에 용해한 앵커층을 구성하는 수지 용액을, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층에 도포하고, 이어서 80 ~ 100 °C 정도에서 30 초 내지 1 분 건조시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0158] [증착 적층 필름]
- [0159] 본 발명의 증착 적층 필름은, 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층의 일방의 면에 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층이 적층되어 이루어지는 증착용 적층 기재 필름에 대해, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층 ; 층의 면에 증착층이 형성된 것, 또는, 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층의 양방의 면에 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층이 적층되어 이루어지는 증착용 적층 기재 필름에 대해, 어느 일방의 면에 증착층이 형성된 것이다.
- [0160] 증착층은, 필름에 각 기능을 부여하기 위해 형성된다. 관계되는 기능으로는, 예를 들어, 가식, 내찰상, 대전 방지, 방오, 마찰 저감, 방담, 방현, 광반사 방지, 고광반사, 점착성, 내충격, 스티킹 방지, 가스 배리어, 투명 도전 등을 들 수 있다.
- [0161] 증착층을 구성하는 재료로는, 특별히 한정되지 않고, 원소 금속 (엘리멘탈 메탈), 원소 반금속 (엘리멘탈 메탈로이드), 무기 화합물, 유기 화합물 등을 들 수 있다. 무기 화합물로는, Si, Al, In, Sn, Zn, Ti, Cu, Ce, Ta 등의 산화물 및 산화 질화물이 바람직하다. 유기 화합물로는, 유기 고분자 화합물이 바람직하다. 또, 폴리실록산 ; 폴리파라자일릴렌 ; 폴리우레탄(다이소시아네이트/글리콜), 폴리우레아(다이소시아네이트/디아민), 폴리티오우레아(디디오이소시아네이트/디아민), 폴리티오에테르우레탄(비스에틸렌우레탄/디티올), 폴리이민(비스에폭시/제 1 아민), 폴리펩티드아미드(비스아조락톤/디아민), 폴리아미드(디올레핀/디아미드) 등의 부가 중합체, 아크릴레이트 폴리머 등을 사용할 수 있다.
- [0162] 이들 재료로부터 선택되는 적어도 1 개를 사용한 증착층을 증착용 적층 기재 필름의 편면 또는 양면에 1 층 또는 2 층 이상 형성할 수 있다.
- [0163] 산화규소, 산화질화규소, 산화알루미늄 등으로 이루어지는 증착층은, 광선 투과성이 우수하여 광학 용도에 적합하다.
- [0164] 폴리실록산은, 예를 들어, RF 전극을 사용한 평행 평판형의 플라즈마 장치에 헥사메틸디실록산을 가열 증발시킨 증기를 도입하고, 플라즈마 중에서 중합 반응시키면서 기재 필름 상에 퇴적시켜 제막한다. 폴리실록산으로 이루어지는 증착층은, 산소 플라즈마 등으로 용이하게 친수화할 수 있고, 무기 증착층과의 밀착성이 양호하고, 또한 굽힘 내성이 우수하다.
- [0165] 폴리파라자일릴렌은, 예를 들어, 고진공 중에서 디파라자일릴렌을 가열 증발시키고, 이 증기를 650 °C ~ 700 °C 로 가열하여 디파라자일릴렌을 열분해시켜 라디칼을 발생시킨다. 이 라디칼을 기재 필름이 설치된 챔버 내에 유도하면, 라디칼이 기재 필름에 흡착되고, 동시에 라디칼 중합이 진행되어, 폴리파라자일릴렌의 막을 형성할 수 있다. 폴리파라자일릴렌으로 이루어지는 증착층은, 기계적 강도, 열적 강도, 화학적 강도 등이 우수하다.
- [0166] 부가 중합체는, 예를 들어, 진공 중에서 모노머를 부가 중합시키면서 기재 필름에 퇴적시켜 제막한다. 부가

중합체 중, 투명성이나 재료 비용 등의 관점에서, 폴리우레아가 바람직하다.

- [0167] 광반사 방지 기능을 부여하기 위해서, 예를 들어, 기재 필름의 굴절률보다 낮은 굴절률의 증착층을 기재 필름 표면에 형성하거나, 또는 높은 굴절률의 증착층과 낮은 굴절률의 증착층을 이 순서로 기재 필름 표면에 형성한다.
- [0168] 가스 배리어 기능을 부여하기 위해서, 예를 들어, 수분자, 산소 분자 등의 배리어 대상 가스 분자가 투과할 수 없을 정도의 치밀한 증착층 (가스 배리어성 증착층) 을 기재 필름 표면에 형성한다. 가스 배리어성 증착층을 구성하는 재료로는, 예를 들어, 알루미늄, 니켈, 크롬, 철, 코발트, 아연, 금, 은, 구리 등의 원소 메탈이나 그들의 조합으로 이루어지는 메탈 얼로이 ; 규소, 게르마늄, 탄소 (다이아몬드 라이크 카본, 흑연 등) 등의 원소 메탈로이드 ; 산화규소, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화인듐, 산화칼슘, 산화지르코늄, 산화티탄, 산화붕소, 산화아연, 산화세륨, 산화하프늄, 산화바륨 등의 산화물 ; 질화규소, 질화알루미늄, 질화붕소, 질화마그네슘 등의 질화물 ; 탄화규소 등의 탄화물 ; 산화탄화물 ; 질화탄화물 ; 산화질화물 ; 산화질화탄화물 ; 황화물 등을 들 수 있다.
- [0169] 투명 도전 기능을 부여하기 위해서, 예를 들어, 주석, 게르마늄, 아연, 갈륨, 마그네슘 중 적어도 1 종류를 포함하는 산화 인듐막을 이용할 수 있다.
- [0170] 인듐을 포함하는 증착층은, 얻어지는 필름의 성형 가공성이 우수하고, 여러 가지의 삼차원 형상으로 가공되기 쉽기 때문에, 금속조 가식에도 적합하다. 인듐은, 산화물, 질화물로서 포함되어도 된다. 또, 인듐 외에, 각종 비금속, 금속, 금속 산화물 및 금속 질화물을 포함해도 된다.
- [0171] 또한, 얻어진 증착층의 분석은, 예를 들어, 광전자 분광 광도계, X 선 광전자 분광 장치 (XPS), 2 차 이온 질량 분석 장치 (SIMS) 등의 표면 분석 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 이들 장치는 이온 에칭에 의해 증착층의 두께 방향에서의 분석을 실시할 수 있다.
- [0172] 증착층의 두께는, 부여시키는 기능에 따라 설정할 수 있지만, 바람직하게는 5 ~ 2000 nm, 보다 바람직하게는 10 ~ 1500 nm, 더욱 바람직하게는 20 ~ 1000 nm, 가장 바람직하게는 30 ~ 500 nm 이다. 증착층의 두께가 상기 범위 내임으로써, 증착층은, 그 기능과 생산성 및 성형성이 양립되기 쉽다.
- [0173] 증착층은, 공지된 증착법에 의해 형성할 수 있다. 증착법으로는, 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등의 물리 증착법 (PVD 법) ; 감압 화학 증착법, 촉매 화학 증착법, 플라즈마 화학 증착법 등의 화학 증착법 (CVD 법) 을 들 수 있다.
- [0174] 이들 중에서도, 생산성이 높다는 이유에 의해, 진공 증착법이 바람직하다. 증착 조건은, 원하는 증착층의 두께에 기초하여, 종래 공지된 조건이 적절히 채용될 수 있다.
- [0175] 증착을 실시하기 전에, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 기재 필름의 표면에 표면 처리를 실시해도 된다. 표면 처리로는, 예를 들어, 저온 플라즈마 처리, 코로나 방전 처리 등의 방전 처리법 ; 산 처리, 알칼리 처리, 유기 용제 처리 등의 화학 약품 처리법 ; 프라이머 도료의 도포에 의한 처리법 등을 들 수 있다. 방전 처리법에 의해 카르보닐기, 카르복실기, 수산기 등을 증가시킬 수 있는 것 같고, 화학 약품 처리법에 의해, 아미노기, 수산기, 카르보닐기 등의 극성기를 증가시킬 수 있는 것 같다.
- [0176] 본 발명의 증착 적층 필름은, 증착층 표면에, 도포막을 추가로 가져도 된다. 도포막이란, 도료 조성물을 도포하고, 필요에 따라 건조시키고, 경화시켜 이루어지는 막이다. 도포막에 의해, 각종 기능을 부여할 수 있다. 이러한 기능으로는, 예를 들어, 가식, 내찰상, 대전 방지, 방오, 마찰 저감, 방담, 방현, 광반사 방지, 고광반사, 점착성, 내충격, 스티킹 방지, 가스 배리어, 투명 도전 등을 들 수 있다. 도료 조성물의 도포의 방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 롤 코트, 그라비아 코트, 나이프 코트, 딥 코트, 커튼 플로 코트, 스프레이 코트, 바 코트 등의 방법을 이용할 수 있다.
- [0177] 본 발명의 금속조 시트는, 본 발명의 증착 적층 필름의 증착층측의 면에, 배킹재로서 열가소성 수지 시트가 적층되어 이루어지는 것이다. 여기서, 열가소성 수지 시트를 구성하는 수지로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, ABS (아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체) 수지, 폴리카보네이트 수지, 메타크릴 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀 수지 등을 들 수 있다. 또, 상기 열가소성 수지 시트의 두께로는, 특별히 제한은 없고, 이른바 필름 영역의 두께여도 된다. 구체적으로는, 상기 열가소성 수지 시트의 두께는, 통상 0.2 ~ 2 mm 이다.
- [0178] 본 발명의 금속조 시트에 있어서, 증착층과 열가소성 수지 시트는 접착제층을 개재하여 적층되어 있는 것이 바

람직하다. 접착제층이 존재함으로써, 증착층과 열가소성 수지 시트의 사이에 양호한 밀착성이 얻어지고, 금속조 시트로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0179] 상기 접착제층을 형성하는 접착제는, 성형시의 가열 온도에 견딜 수 있는 것이고, 또한 금속 증착층이나 열가소성 수지 시트의 종류에 따라 양호한 접착성을 발휘하도록 적절히 선택하면 된다. 예를 들어, 폴리우레탄계, 폴리에스테르계, 폴리에틸렌계, 폴리아미드계, 폴리염화비닐계, 폴리클로로프렌계, 카르복실화 고무계, 열가소성 스티렌-부타디엔 고무계, 아크릴계, 스티렌계, 셀룰로오스계, 알키드계, 폴리아세트산비닐계, 에틸렌아세트산비닐 공중합체계, 폴리비닐알코올계, 에폭시계, 실리콘계, 천연 고무, 합성 고무 등의 각 수지의 1 종 또는 2 종 이상으로 이루어지는 접착제가 사용된다. 또한, 이들 접착제에는, 금속 광택의 색조에 대한 영향을 고려하여, 색조를 조정할 목적으로, 안료, 염료, 금속 분말이나 마이카 등의 첨가물 등을 첨가해도 된다.

[0180] 상기 접착제층의 두께는, 1 ~ 20 μm 가 바람직하고, 2 ~ 8 μm 인 것이 보다 바람직하다. 접착제층의 두께가, 1 μm 미만이면, 접착력이 불충분해지는 경우가 있고, 한편, 20 μm 를 초과하면, 접착제층의 건조에 장시간을 필요로 하게 되므로, 공정상 바람직하지 않고, 비용적으로도 불리해지는 경향이 있다.

[0181] 또한, 본 발명의 금속조 시트에 있어서, 금속 증착층과 열가소성 수지 시트는, 드라이 라미네이트에 의해 적층되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어, 상기 서술한 접착제를 필요에 따라 용제를 사용하여 용액 혹은 에멀션의 상태로 하고, 이것을, 그라비아 코터, 리버스 코터, 다이 코터, 나이프 코터, 롤 코터 등의 공지된 수단에 의해, 금속 증착층 혹은 열가소성 수지 시트에, 또는 양자에 도포하고, 적절히 건조를 실시하도록 하면 된다.

[0182] 본 발명의 금속조 성형품은, 본 발명의 증착 적층 필름 혹은 금속조 시트를, 증착층측과는 반대측의 면이 표층에 배치되도록, 성형품에 접합된 것이다. 여기서, 증착 적층 필름 혹은 금속조 시트를 접합하는 성형품으로는, 예를 들어, ABS 수지, 폴리카보네이트 수지, 메타크릴 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리올레핀 수지 등의 열가소성 수지로 형성된 것이 바람직하다.

[0183] 본 발명의 금속조 성형품에 있어서, 증착층과 성형품은 접착제층을 개재하여 접합되어 있는 것이 바람직하다. 접착제층이 존재함으로써, 증착층과 성형품의 사이에 양호한 밀착성이 얻어진다. 여기서, 접착제층을 형성하는 접착제의 종류나 접착제층의 두께에 관해서는, 본 발명의 금속조 시트에 있어서의 접착제층과 동일하지만, 통상, 건조 후의 접착제층이 접착성을 갖지 않도록 적절히 선택된다.

[0184] 본 발명의 금속조 성형품을 얻기 위한 방법으로는, 필름 (시트) 인플드 성형, 라미네이트 인젝션 프레스 성형, 필름 (시트) 인서트 성형, 진공 압공 성형, TOM (Three dimension Overlay Method) 성형, 핫 스탬프 성형 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 필름 (시트) 인서트 사출 성형법이 유리하게 채용된다. 필름 (시트) 인서트 사출 성형법은, 증착 적층 필름이나 금속조 시트를 진공 성형이나 압공 성형 등에 의해 예비 성형하고 나서, 톱슨형 등으로 트리밍한 후, 사출 성형 금형 내에 삽입하고, 그곳에 용융 수지를 사출함으로써, 사출 성형품을 형성함과 동시에, 그 성형품에 성형 필름이나 금속조 시트를 접합하는 방법이다. 필름 (시트) 인서트 사출 성형법의 더욱 상세한 것에 대하여는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2005-254531호 등에 기재되어 있는 종래 공지된 기술에 따르면 된다.

[0185] 본 발명의 증착 적층 필름은, 예를 들어, 자동차 내외장, 퍼스널 컴퓨터 내외장, 모바일 단말 내외장, 웨어러블 단말 내외장, 태양 전지 내외장, 태양 전지 백 시트, 액정용 도광판, 확산판, 백 시트, 반사 시트, 편광자 보호 필름이나 위상차 필름 등의 액정 디스플레이용 필름, 표면 보호 필름 등의 정보 기기 분야, 광 파이버, 광 스위치, 광 커넥터 등의 광통신 분야, 자동차 헤드라이트나 테일 램프 렌즈, 이너 렌즈, 계기 커버, 선루프, 그레이징 등의 차량 분야, 안경이나 콘택트 렌즈, 내시경용 렌즈, 도로 표지, 육실 설비, 바닥재, 도로 투광판, 페어 유리용 렌즈, 채광 창이나 카 포트, 조명용 렌즈나 조명 커버, 건재용 사이징 등의 건축·건재 분야, 전자 렌지 조리 용기 (식기), 가전 제품의 하우징, 완구, 선글래스, 문구, 태양의 집광 필름 등에 사용 가능하다. 또 전사박 시트를 사용한 성형품의 대체 용도로 사용할 수도 있다.

[0186] 한편, 본 발명의 증착 적층 필름을 성형한 금속조 성형품은, 예를 들어, 금속조 성형품은, 금속조 간판, 금속조 차량용 내외장 부재, 금속조 가전, 금속조 어뮤즈먼트용 제품, 금속조 건재 등이다. 이들 중에서도, 금속조 성형품은, 금속조 차량용 내외장 부재로서 바람직하게 사용된다. 금속조 차량용 내외장 부재는 특별히 한정되지 않는다. 일례를 들면, 금속조 차량용 내외장 부재는, 인스트루먼트 패널 가니쉬 및 오너먼트, 오디오 패널, 오토 에어컨 패널, 스티어링 오너먼트, 도어 트림 오너먼트, 파워 윈도우 스위치 베젤, 조작계 노브, 스위치 및 캡 혹은 커버 각종, 라디에이터 그릴, 필러 가니쉬, 백도어 오너먼트, 사이드 미러 커버, 아우터 패널,

리어 스포일러, 인사이드 혹은 아웃사이드 도어 핸들, 사이드 바이저, 휠 커버, 이륜 자동차용 카울링 등이다.
이들 중에서도, 본 실시형태의 금속조 차량용 내외장 부재는, 스티어링이나 핸들 등에 적용되는 경우에 있어서보다 바람직하다.

[0187] 실시예

[0188] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내고, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0189] 물성 등의 측정은 이하의 방법에 의해 실시하였다.

[0190] (중합 전화율)

[0191] 시마즈 제작소사 제조 가스 크로마토그래프 GC-14A 에, 칼럼으로서 GL Sciences Inc. 제조 INERTCAP1 (df = 0.4 μ m, 0.25 mmI. D. \times 60 m) 을 연결하고, 하기 조건으로 분석을 실시하고, 그것에 기초하여 산출하였다.

[0192] injection 온도 = 250 $^{\circ}$ C

[0193] detector 온도 = 250 $^{\circ}$ C

[0194] 온도 조건 : 60 $^{\circ}$ C 에서 5 분간 유지 \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/분으로 250 $^{\circ}$ C 까지 승온 \rightarrow 250 $^{\circ}$ C 에서 10 분간 유지

[0195] (전구체 폴리머의 각 단위 조성)

[0196] 13 C-NMR 에 의해 α -메틸스티렌 단위의 페닐기와 메타크릴산메틸 단위의 카르보닐기와 스티렌 단위의 페닐기와 말레산 무수물 단위의 카르보닐기의 카본비를 구하고, 이로써 각 단위 조성을 산출하였다.

[0197] (중량 평균 분자량)

[0198] 제조예에서 얻어진 각 수지의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, GPC (젤·퍼미에이션·크로마토그래피) 법에 의해 구하였다. 측정 대상 수지 4 mg 을 테트라하이드로푸란 5 ml 에 용해시켜 시료 용액을 조정하였다. 칼럼 온도의 온도를 40 $^{\circ}$ C 로 설정하고, 용리액 유량 0.35 ml/분으로, 시료 용액 20 μ l 를 장치 내에 주입하여, 크로마토그램을 측정하였다. 분자량이 400 ~ 5,000,000 의 범위 내에 있는 표준 폴리스티렌 10 점을 GPC 측정하고, 유지 시간과 분자량의 관계를 나타내는 검량선을 작성하였다. 이 검량선에 기초하여 측정 대상 수지의 Mw 를 결정하였다. GPC 에 의해 측정된 크로마토그램으로부터 표준 폴리스티렌의 분자량에 상당하는 값을 공중합체의 분자량으로 하였다.

[0199] 장치 : 토소사 제조 GPC 장치 HLC-8320

[0200] 분리 칼럼 : 토소사 제조의 TSKguardcolumSuperHZ-H 와 TSKgelH2M-M 과 TSKgelSuperHZ4000 을 직렬로 연결

[0201] 용리제 : 테트라하이드로푸란

[0202] 용리제 유량 : 0.35 ml/분

[0203] 칼럼 온도 : 40 $^{\circ}$ C

[0204] 검출 방법 : 시차 굴절률 (RI)

[0205] (메타크릴계 공중합체 중의 각 단위 조성)

[0206] α -메틸스티렌 단위와 스티렌 단위는 전구체 폴리머의 각 단위 조성과 동일한 조성으로 하였다.

[0207] 1 H-NMR (Bruker 사 제조 ; 상품명 ULTRA SHIELD 400 PLUS) 를 사용하여, 메타크릴계 공중합체의 1 H-NMR 측정을 실시하고, 메타크릴계 공중합체 중의 이미드 단위 (글루타르이미드와 말레이미드), 메타크릴산메틸 단위, 방향족 비닐 (α -메틸스티렌과 스티렌) 단위 등의 각 단량체 단위 각각의 함유량 (mol%) 을 구하고, 당해 함유량 (mol%) 을, 각 단량체 단위의 분자량을 사용하여 함유량 (중량%) 으로 환산하였다. 또, 적외 분광 광도계를 사용하여, 1700 cm^{-1} 부근의 말레이미드의 카르보닐 단위에서 유래하는 피크의 흡수 강도와, 1780 cm^{-1} 부근의 말레산 무수물의 카르보닐에서 유래하는 피크의 흡수 강도로부터 말레산 무수물의 이미드화율 (R_m) 을 구하였다. 13 C-NMR 로 구한 전구체 폴리머의 말레산 무수물량 (m) 과 이미드화율 (R_m) 로부터, 다음 식으로 구한 값을 메타크릴 공중합체 중의 말레산 무수물량 (M) 으로 하였다.

- [0208] 말레산 무수물량 (M) = $m \times (100 - R_m)/100$
- [0209] 또한, 적외 분광 광도계를 사용하여, 1685 cm^{-1} 부근의 글루타르이미드의 카르보닐에서 유래하는 피크의 흡수 강도와, 1700 cm^{-1} 부근의 말레이미드의 카르보닐 단위에서 유래하는 피크의 흡수 강도로부터, 메타크릴계 공중합체 중에 있어서의 글루타르이미드 단위와 말레이미드 단위의 비율을 구하였다. $^1\text{H-NMR}$ 로 구한 메타크릴계 공중합체 중의 이미드 단위량과 글루타르이미드 단위와 말레이미드 단위의 비율로부터, 메타크릴 공중합체 중의 글루타르이미드 단위와 말레이미드 단위의 함유량을 구하였다.
- [0210] (전광선 투과율 ; Tt)
- [0211] 제조예에서 얻어진 메타크릴계 수지 조성물을 프레스 성형함으로써, 두께 3 mm 의 시트를 성형하였다. JIS K 7361-1 에 준하여, 헤이즈미터 (무라카미 색채 연구소 제조 ; 상품명 HM-150) 를 사용하여 상기 프레스판의 전광선 투과율을 측정하였다.
- [0212] (유리 전이 온도 ; Tg)
- [0213] 제조예에서 얻어진 메타크릴계 수지 조성물을 클로로포름에 용해하고, 메탄올로 재침전시킨 후, 침전한 수지를 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12 시간 이상 진공 건조시켰다. 진공 건조된 수지를 JIS K 7121 에 준거하여, 시차 주사 열량 측정 장치 (시마즈 제작소 제조, DSC-50 (품번)) 를 사용하여, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 한 번 승온하고, 이어서 실온까지 냉각시키고, 그 후, 실온으로부터 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지를 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 승온시키는 조건에서 DSC 곡선을 측정하였다. 2 회째의 승온시에 측정되는 DSC 곡선으로부터 구해지는 중간점 유리 전이 온도를 본 발명에 있어서의 유리 전이 온도로 하였다.
- [0214] (1 % 열중량 감소 온도)
- [0215] 제조예에서 얻어진 메타크릴계 수지 조성물을 열중량 측정 장치 (시마즈 제작소 제조, TGA-50) 를 사용하여, 질소 분위기하, $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하고, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 를 기점으로 했을 때에 있어서 1 % 중량 감소한 시점에서의 온도를, 1 % 열중량 감소 온도로 하였다.
- [0216] (포화 흡수율)
- [0217] 제조예에서 얻어진 메타크릴계 수지 조성물을 프레스 성형 후에 절삭 가공함으로써, 두께 3 mm, 한 변 50 mm 의 정방형의 시험편을 얻었다. 온도 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 mmHg 의 조건하에 있어서 시험편을 24 시간 진공 건조시켰다. 이어서, 시험편을 데시케이터 중에서 방랭하였다. 데시케이터로부터 시험편을 꺼내어 곧바로 질량 (초기 질량) 을 측정하였다. 이어서 그 시험편을 $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 증류수에 침지하였다. 시험편을 물로부터 꺼내고, 표면에 부착된 물을 닦아내어 질량을 측정하였다. 질량 변화가 없어질 때까지 증류수에 대한 침지, 질량 측정을 반복하였다. 질량 변화가 없어졌을 때의 질량 (흡수 질량) 과, 초기 질량으로부터, 하기 식에 의해 포화 흡수율을 산출하였다.
- [0218] 포화 흡수율 (%) = $[(\text{흡수 질량} - \text{초기 질량})/\text{초기 질량}] \times 100$
- [0219] (노치 없는 샤르피 충격 강도)
- [0220] 제조예에서 얻어진 메타크릴계 수지 조성물을 프레스 성형 후에 절삭 가공함으로써, 두께 4 mm, 길이 80 mm, 폭 10 mm 의 시험편을 얻었다. 각 시험편을 $23 \text{ }^\circ\text{C}$, 상대 습도 50 % 의 조건에 있어서, JIS K 7111-1/1eU 에 기재된 방법에 준거한 방법으로 측정하였다. 10 회의 측정을 실시하고, 그 평균치를 샤르피 충격치로서 채용하였다.
- [0221] (벨트 플로 레이트 ; MFR)
- [0222] 제조예에서 얻어진 메타크릴계 수지 조성물을 클로로포름에 용해하고, 메탄올로 재침전시킨 후, 침전한 수지를 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12 시간 이상 진공 건조시켰다. 진공 건조된 수지를 JIS K 7210 에 준거하여, $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 3.8 kg 하중의 조건에서 측정하였다.
- [0223] (젖음 장력)
- [0224] 제조예에서 얻어진 메타크릴계 수지 조성물을 프레스 성형함으로써, 두께 3 mm 의 시트를 성형하였다. 젖음 장력 시험용 혼합액 (와코 순약 공업사 제조) 을 사용하여, $23 \text{ }^\circ\text{C}$, 상대 습도 50 % 의 조건에 있어서, JIS K

6768 에 준거하여, 젖음 장력을 측정하였다.

- [0225] (외관)
- [0226] 실시예 및 비교예의 증착용 적층 기재 필름의 외관을 육안으로 관찰하였다. 투명성, 유동 불량에 의한 흐름 모양, 수지의 열분해에 의한 발포의 유무로 외관의 양부를 판단하였다.
- [0227] ◎ : 투명, 흐름 모양, 발포 없음
- [0228] × : 불투명, 흐름 모양, 발포 있음
- [0229] (치수 안정성)
- [0230] 실시예 및 비교예의 증착용 적층 기재 필름을 압출 흐름 방향에 대해 평행한 방향이 장변, 압출 흐름 방향에 대해 수직인 방향이 단변이 되도록 장방향으로 잘라내고, 장변 200 mm, 단변 120 mm 의 시험편을 제작하였다. 정반 상에, 시험편의 양 말단부가 정반에 접하도록 (즉 시험편이 상방향의 볼록 형상이 되도록) 두고, 간극 계이저를 사용하여 시험편과 정반의 간극의 최대치를 측정하고, 초기의 휨량으로 하였다.
- [0231] 이어서, 각 시험편을 온도 100 ℃ 로 설정한 열풍 건조기 내에 1 시간 방치한 후, 온도 85 ℃, 상대 습도 85 % 로 설정한 환경 시험기 내에 단변측을 클립으로 고정시킨 시험편을 매달고, 그 상태에서 72 시간 방치한 후, 23 ℃, 상대 습도 50 % 환경하에서 120 시간, 방랭·조습하였다. 그 결과, 모든 시험편은, 시험편의 장변을 따라, 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층을 외측, 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층을 내측으로 하여 활 형상의 휨을 발생시켰다. 정반 상에, 이러한 활 형상의 휨을 발생시킨 시험편의 양 말단부가 정반에 접하도록 (즉 시험편이 상방향의 볼록 형상이 되도록) 두고, 간극 계이저를 사용하여 시험편과 정반의 간극의 최대치를 측정하고, 고온 고습하에서의 휨량으로 하였다. 하기 식으로부터 고온 고습하에서의 휨 변화량을 산출하고, 그 변화량으로부터 치수 안정성의 양부를 판단하였다.
- [0232] 고온 고습하에서의 휨 변화량 = 고온 고습하에서의 휨량 - 초기의 휨량
- [0233] ◎ : 고온 고습하에서의 휨 변화량이 10 mm 이하
- [0234] ○ : 고온 고습하에서의 휨 변화량이 10 mm 보다 크지만 20 mm 미만
- [0235] × : 고온 고습하에서의 휨 변화량이 20 mm 보다 크다
- [0236] (유연성)
- [0237] 실시예 및 비교예의 증착용 적층 기재 필름을 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층측으로부터 반접기로 하고, 필름의 접음선 혹은 파단 지점 주변에 있어서의 크랙의 유무를 육안으로 확인하고, 하기 기준으로 평가하였다.
- [0238] ◎ : 크랙이 전혀 확인되지 않는다
- [0239] ○ : 무시할 수 있을 정도의 미소 크랙이 조금 확인된다
- [0240] × : 크랙이 인정된다
- [0241] (증착층과의 밀착성)
- [0242] 실시예 및 비교예의 증착용 적층 기재 필름의 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층측에, SRC-10-D (일본 진공 기술사 제조) 를 사용하여, 4.5×10^{-5} Torr 로 알루미늄, 주석, 인듐의 3 종류의 금속을 진공 증착하였다. 증착한 알루미늄, 주석, 인듐의 막두께는 500 ~ 1500 옹스트롬의 범위가 되도록 설정하였다. 증착면측에 커터 나이프에 의해 1 cm² 면적 중에 100 개의 크로스 컷 형상의 칼집을 내고, 셀로테이프 (등록상표) 박리 테스트로 평가하였다.
- [0243] ○ : 증착층에 박리가 확인되지 않거나, 또는 10 칸 미만의 박리가 확인된다
- [0244] × : 증착층에 10 칸 이상의 박리가 확인된다
- [0245] <각종 재료예>
- [0246] 본 발명에 관련되는 메타크릴계 공중합체 (a), 스티렌-무수 말레산 공중합체, 메타크릴 수지, 수지 조성물 (T) 에 대해, 하기에 나타내는 재료를 사용하였다.

- [0247] 메타크릴계 공중합체 (a-6) : 폴리플라스틱·에보닉 주식회사 제조 PLEXIMID TT50 (Mw = 76,000, MMA/N-메틸글루타르이미드 = 30 %/70 %, Tg = 151 °C, 포화 흡수율 = 3.8 %)
- [0248] 메타크릴계 공중합체 (a-7) : 폴리플라스틱·에보닉 주식회사 제조 PLEXIGLAS hw55 Clear (Mw = 141,000, MMA/스티렌/무수 말레산 = 74 %/15 %/9 %, Tg = 121 °C, 포화 흡수율 = 2.2 %)
- [0249] 스티렌-무수 말레산 공중합체 : POLYSCOPE 사 제조 XIRAN 3500 (Mw = 80,000, 스티렌/무수 말레산 = 74 %/26 %, Tg = 160 °C, 포화 흡수율 = 0.3 %)
- [0250] 메타크릴 수지 : 주식회사 쿠라레 제조 파라렛 HR (Mw = 90,000, MMA/MA = 99.3 %/ 0.7 %, Tg = 117 °C, 포화 흡수율 = 2.0 %)
- [0251] 수지 조성물 (T-1) : 스미카 폴리카보네이트사 제조 SD 폴리카 300 시리즈 (Mw = 50,000, Tg = 150 °C, 포화 흡수율 = 0.3 %)
- [0252] 수지 조성물 (T-2) : 주식회사 쿠라레 제조 파라렛 GR-F
- [0253] (제조예 : 전구체 폴리머)
- [0254] 본 제조예의 전구체 폴리머는 (p-1) ~ (p-5) 는, 이하의 방법으로 제조하였다.
- [0255] 전구체 폴리머 (p-1) ~ (p-2)
- [0256] 교반기가 부착된 오토클레이브에, 정제된 메타크릴산메틸 (MMA) 68.0 질량부, α-메틸스티렌 (αMSt) 28.0 질량부, 스티렌 (St) 7.0 질량부, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) (AIBN) 0.05 질량부 및 n-옥틸메르캡탄 (n-OM) 0.01 질량부를 주입하고, 균일하게 용해시켜 중합 원료를 얻었다. 질소 가스를 반응 원료에 넣어, 용존 산소 3 ppm 까지 제거하였다. 이어서, 브라인 냉각 응축기를 구비한 연속 유통식 조형 반응기 내를 질소 가스로 치환하였다. 중합 원료를, 평균 체류 시간 3.0 시간이 되도록 일정 유량으로, 상기 조형 반응기 내에 연속적으로 공급하고, 중합 온도 140 °C 에서 피상 중합시켜, 조형 반응기로부터 전구체 폴리머를 포함하는 액을 연속적으로 배출하였다. 또한, 조형 반응기 내의 압력은, 브라인 냉각 응축기에 접속된 압력 조정 밸브에 의해 조정하였다. 중합 전환율은 표 1 에 기재된 값이 되었다. 이어서, 반응기로부터 배출된 액을 210 °C 로 가온하여, 230 °C 로 제어된 2 축 압출기에 공급하였다. 그 2 축 압출기에 있어서 미반응 단량체를 주성분으로 하는 휘발분을 분리 제거하고, 전구체 폴리머를 스트랜드로 하여 압출하였다. 그 스트랜드를 펠리타이저로 커트하여, 전구체 폴리머 (p-1) 을 얻었다. 얻어진 전구체 폴리머 (p-1) 의 중량 평균 분자량 Mw 를 측정하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다. 또, 정제된 메타크릴산메틸 (MMA) 77.5 질량부, α-메틸스티렌 (αMSt) 17.5 질량부, 스티렌 (St) 5.0 질량부, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) (AIBN) 0.04 질량부 및 n-옥틸메르캡탄 (n-OM) 0.053 질량부를 사용하고, 평균 체류 시간을 2.5 시간으로 변경한 것 이외에는, 상기 전구체 폴리머 (p-1) 의 제법과 동일하게 하여, 전구체 폴리머 (p-2) 를 얻었다. 전구체 폴리머 (p-2) 의 중합 전환율 및 중량 평균 분자량 Mw 도 표 1 에 나타낸다.
- [0257] 전구체 폴리머 (p-3)
- [0258] 교반기가 부착된 오토클레이브에, 정제된 메타크릴산메틸 (MMA) 60.0 질량부, α-메틸스티렌 (αMSt) 25.0 질량부, 무수 말레산 (Mah) 15.0 질량부, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) (AIBN) 0.005 질량부 및 n-옥틸메르캡탄 (n-OM) 0.02 질량부를 주입하고, 균일하게 용해시켜 중합 원료를 얻었다. 질소 가스를 반응 원료에 넣어, 용존 산소 3 ppm 까지 제거하였다. 이어서, 브라인 냉각 응축기를 구비한 연속 유통식 조형 반응기 내를 질소 가스로 치환하였다. 중합 원료를, 평균 체류 시간 2 시간이 되도록 일정 유량으로, 상기 조형 반응기 내에 연속적으로 공급하고, 중합 온도 130 °C 에서 피상 중합시켜, 조형 반응기로부터 전구체 폴리머를 포함하는 액을 연속적으로 배출하였다. 한편, 조형 반응기 내의 압력은, 브라인 냉각 응축기에 접속된 압력 조정 밸브에 의해 조정하였다.
- [0259] 중합 전환율은 표 1 에 기재된 값이 되었다. 이어서, 반응기로부터 배출된 액을 230 °C 로 가온하여, 240 °C 로 제어된 2 축 압출기에 공급하였다. 그 2 축 압출기에 있어서 미반응 단량체를 주성분으로 하는 휘발분을 분리 제거하고, 전구체 폴리머를 스트랜드로 하여 압출하였다. 그 스트랜드를 펠리타이저로 커트하여, 전구체 폴리머 (p-3) 를 얻었다. 얻어진 전구체 폴리머 (p-3) 의 중량 평균 분자량 Mw 를 측정하였다.
- [0260] 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

- [0261] 전구체 폴리머 (p - 4)
- [0262] 교반기가 부착된 오토클레이브에, 정제된 메타크릴산메틸 (MMA) 75.0 질량부, α-메틸스티렌 (αMSt) 25.0 질량부, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴) (AIBN) 0.004 질량부 및 n-옥틸메르캡탄 (n-OM) 0.02 질량부를 주입하고, 균일하게 용해시켜 중합 원료를 얻었다. 질소 가스를 반응 원료에 불어넣어, 용존 산소 3 ppm 까지 제거하였다. 이어서, 브라인 냉각 응축기를 구비한 연속 유통식 조형 반응기 내를 질소 가스로 치환하였다. 중합 원료를, 평균 체류 시간 3 시간이 되도록 일정 유량으로, 상기 조형 반응기 내에 연속적으로 공급하고, 중합 온도 130 °C 에서 과상 중합시켜, 조형 반응기로부터 전구체 폴리머를 포함하는 액을 연속적으로 배출하였다. 한편, 조형 반응기 내의 압력은, 브라인 냉각 응축기에 접속된 압력 조정 밸브에 의해 조정하였다. 중합 전환율은 표 1 에 기재된 값이 되었다. 이어서, 반응기로부터 배출된 액을 230 °C 로 가온하여, 240 °C 로 제어된 2 축 압출기에 공급하였다. 그 2 축 압출기에 있어서 미반응 단량체를 주성분으로 하는 휘발분을 분리 제거하고, 전구체 폴리머를 스트랜드로 하여 압출하였다. 그 스트랜드를 펠리타이저로 커트하여, 전구체 폴리머 (p-4) 를 얻었다. 얻어진 전구체 폴리머 (p-4) 의 중량 평균 분자량 Mw 를 측정하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0263] 전구체 폴리머 (p - 5)
- [0264] 일본 공개특허공보 2003-231785호의 [실시예] 의 항에 기재된 공중합체 (A) 의 제조 방법에 따라, MS 수지 (메타크릴산메틸 (MMA) 과 스티렌 (St) 의 공중합체) 를 중합하였다. 오토클레이브 내에 투입하는 MMA 와 St 의 질량비를 바꾸고, 스티렌 단량체 단위의 함유량 20 질량% 의 전구체 폴리머 (p-5) 를 얻었다. 얻어진 전구체 폴리머 (p-5) 의 중량 평균 분자량 Mw 를 측정하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0265] <제조예 1>
- [0266] 수송부, 용융 혼련부, 탈휘부 및 배출부로 이루어지고 또한 스크루 회전수 150 rpm 및 온도 210 ~ 270 °C 로 설정된 2 축 압출기 (일본 제강사 제조 ; 상품명 TEX30 α - 77AW-3V) 의 수송부에 전구체 폴리머 (p-1) 을 15 kg /hr 으로 공급하고, 니딩 블록이 설치된 용융 혼련부에 있어서 모노메틸아민을 표 1 의 글루타르이미드에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 되도록 첨가량을 조정하여 2 축 압출기의 첨가제 공급구로부터 주입하고, 전구체 폴리머 (p-1) 과 모노메틸아민을 반응시켰다. 또한, 용융 혼련부는, 대부분이 니딩 디스크로 구성되고, 그 양단에 시일 엘리먼트가 장착되어 있다. 탈휘부에 있어서, 부생성물 및 과잉된 모노메틸아민을, 용융 혼련부를 통과한 용융 수지로부터 휘발시켜, 복수의 벤트를 통해 배출하였다.
- [0267] 2 축 압출기의 배출부의 말단에 형성된 다이스크로부터 스트랜드로서 압출된 용융 수지를, 수조에서 냉각시키고, 그 후, 펠리타이저로 커트하여 펠릿상의 메타크릴계 공중합체 (a-1) 을 얻었다. 메타크릴계 공중합체 (a-1) 중의 글루타르이미드에서 유래하는 구조 단위의 함유량은 53 wt% 이었다. 메타크릴계 공중합체 (a-1) 의 조성과 중량 평균 분자량 Mw 를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7
	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-8	a-9
메타크릴계 공중합체 (a)							
MMA에서 유래하는 구조 단위의 함유량	wt% 23	wt% 6	wt% 47	wt% 27	wt% 70	wt% 58	wt% 30
oMSt에서 유래하는 구조 단위의 함유량	wt% 16	wt% 16	wt% 10	wt% 30	wt% 10	wt% 12	wt% 0
St에서 유래하는 구조 단위의 함유량	wt% 8	wt% 8	wt% 5	wt% 0	wt% 5	wt% 0	wt% 22
Mah에서 유래하는 구조 단위의 함유량	wt% 0	wt% 0	wt% 0	wt% 3	wt% 0	wt% 0	wt% 0
N-치환 글루타리미드에서 유래하는 구조 단위의 함유량	wt% 53	wt% 70	wt% 38	wt% 25	wt% 15	wt% 30	wt% 48
N-치환 말레이미드에서 유래하는 구조 단위의 함유량	wt% 0	wt% 0	wt% 0	wt% 15	wt% 0	wt% 0	wt% 0
총량 평균 분자량	72,000	77,000	98,400	67,000	104,000	127,400	128,900
전구체 폴리머 (p)	p-1	p-1	p-2	p-3	p-2	p-4	p-5
중합 진화율	% 35	% 35	% 39	% 52	% 39	% 32	% -
MMA에서 유래하는 구조 단위의 함유량	wt% 76	wt% 76	wt% 85	wt% 52	wt% 85	wt% 88	wt% 80
oMSt에서 유래하는 구조 단위의 함유량	wt% 16	wt% 16	wt% 10	wt% 30	wt% 10	wt% 12	wt% 0
St에서 유래하는 구조 단위의 함유량	wt% 8	wt% 8	wt% 5	wt% 0	wt% 5	wt% 0	wt% 20
Mah에서 유래하는 구조 단위의 함유량	wt% 0	wt% 0	wt% 0	wt% 18	wt% 0	wt% 0	wt% 0
총량 평균 분자량	80,000	80,000	93,000	57,000	93,000	98,000	95,000

[0268]

[0269] < 제조예 2 >

[0270] 모노메틸아민의 첨가량을 글루타리미드에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 70 wt% 가 되도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로, 메타크릴계 공중합체 (a-2) 를 얻었다. 메타크릴계 공중합체 (a-2) 의 조성 및 중량 평균 분자량 Mw 를 표 1 에 나타낸다.

[0271] < 제조예 3 >

[0272] 전구체 폴리머 (p-2) 를 사용하고, 모노메틸아민의 첨가량을 글루타리미드에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 38 wt% 가 되도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로, 메타크릴계 공중합체 (a-3) 을 얻었다. 메타크릴계 공중합체 (a-3) 의 조성 및 중량 평균 분자량 Mw 를 표 1 에 나타낸다.

[0273] < 제조예 4 >

[0274] 전구체 폴리머 (p-3) 을 사용하고, 모노메틸아민의 첨가량을 글루타리미드에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 25 wt% , 말레이미드에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 15 wt% 가 되도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로, 메타크릴계 공중합체 (a-4) 를 얻었다. 메타크릴계 공중합체 (a-4) 의 조성 및 중량 평

균 분자량 M_w 를 표 1 에 나타낸다.

- [0275] <제조예 5>
- [0276] 전구체 폴리머 (p-2) 를 사용하고, 모노메틸아민의 첨가량을 글루타르이미드에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 15 wt% 가 되도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로, 메타크릴계 공중합체 (a-5) 를 얻었다. 메타크릴계 공중합체 (a-5) 의 조성과 중량 평균 분자량 M_w 를 표 1 에 나타낸다.
- [0277] <제조예 6>
- [0278] 전구체 폴리머 (p-4) 를 사용하고, 모노메틸아민의 첨가량을 글루타르이미드에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 30 wt% 가 되도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로, 메타크릴계 공중합체 (a-8) 를 얻었다. 메타크릴계 공중합체 (a-8) 의 조성과 중량 평균 분자량 M_w 를 표 1 에 나타낸다.
- [0279] <제조예 7>
- [0280] 전구체 폴리머 (p-5) 를 사용하고, 모노메틸아민의 첨가량을 글루타르이미드에서 유래하는 구조 단위의 함유량이 48 wt% 가 되도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로, 메타크릴계 공중합체 (a-9) 를 얻었다. 메타크릴계 공중합체 (a-9) 의 조성과 중량 평균 분자량 M_w 를 표 1 에 나타낸다.
- [0281] <제조예 8>
- [0282] 메타크릴계 공중합체 (a-1) 을 축 직경 20 mm 의 2 축 압출기로 250 °C 에서 용융 혼련하고, 압출하여, 메타크릴계 수지 조성물 (I-1) 을 얻었다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0283] <제조예 9 ~ 19>
- [0284] 표 2 에 기재한 처방 이외에는 제조예 6 과 동일한 방법으로, 메타크릴계 수지 조성물 (I-2) ~ (I-12) 를 얻었다. 평가 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

	제조예 8	제조예 9	제조예 10	제조예 11	제조예 12	제조예 13	제조예 14	제조예 15	제조예 16	제조예 17	제조예 18	제조예 19
	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-11	I-12
메타크릴계 수지 조성물 (I)												
메타크릴계 공중합체 (a-1)	100											
메타크릴계 공중합체 (a-2)		100	80									
메타크릴계 공중합체 (a-3)				100								
메타크릴계 공중합체 (a-4)					100							
메타크릴계 공중합체 (a-5)						100						
메타크릴계 공중합체 (a-6)							100	80				
메타크릴계 공중합체 (a-7)									100			
메타크릴계 공중합체 (a-8)											100	
메타크릴계 공중합체 (a-9)												100
스티렌-무수 멜레산 공중합체										100		
메타크릴 수지			20					20				
전광선 투과율	%	90	87	90	89	90	90	90	90	90	90	90
유리 전이 온도	℃	150	163	154	174	130	151	144	122	160	140	129
1% 영중량 감소 온도	℃	342	360	352	335	328	380	367	310	350	270	343
포화 흡수율	wt%	2.0	2.2	2.1	2.3	2.9	3.8	3.4	2.2	0.3	2.9	2.6
노치 없는 사브피 충격 강도	kJ/m ²	16	15	17	20	12	19	20	11	16	8	15
헵트 플로 레이트	g/10min	1.5	1.0	1.4	1.1	1.4	0.6	1.0	1.9	2.0	1.6	1.3
겉층 강도	N/m	40	42	41	39	40	40	38	39	41	38	39

[0285]

[0286] <실시예 1>

[0287] 수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층용과 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층용의 2 종류의 수지를 각각, 별도의 25 mmφ 벤트식 단축 압출기 (G. M. ENGINEERJNG 사 제조 ; VGM25-28EX) 의 호퍼에 투입하고, 용융 혼련한 후, 이들 수지 조성물을 정선 블록에 도입하고, 멀티 매니폴드 다이를 사용하여 압출 온도 250 ℃ 에서 공압출하였다. 각 수지 조성물의 토출량을 조정함으로써, 각 층의 두께를 조정하였다. 이어서, 용융 상태의 공압출된 수지 조성물을, 서로 인접하는 제 1 냉각 롤과 제 2 냉각 롤의 사이에 끼워넣고, 제 2 냉각 롤에 감고, 제 2 냉각 롤과 제 3 냉각 롤의 사이에 끼워넣고, 제 3 냉각 롤에 감음으로써 냉각시켰다. 냉각 후에 얻어진 열가소성 수지층을 1 쌍의 인취 롤에 의해 인취하였다. 또한, 제 3 냉각 롤에 메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층이 접하도록하였다. 이와 같이 하여, 2 층 구조의 증착용 적층 기재 필름을 제조하였다. 이러한 증착용 적층 기재 필름의 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0288] <실시예 2 ~ 6, 비교예 1 ~ 7>

[0289] 표 3 에 기재한 수지 조성물 (T) 및 메타크릴계 수지 조성물 (I) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로, 실시예 2 ~ 6 및 비교예 1 ~ 7 에 기재된 증착용 적층 기재 필름을 제조하였다. 이러한 증착용 적층 기재 필름의 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

	수지 조성물 (T) 로 이루어지는 층		메타크릴계 수지 조성물 (I) 로 이루어지는 층		외관	치수 안정성	유연성	증착층과의 밀착성
	종류	두께 (μm)	종류	두께 (μm)				
실시예 1	I-1	260	I-1	40	◎	◎	◎	○
실시예 2	T-1	260	I-2	40	◎	◎	◎	○
실시예 3	T-1	260	I-3	40	◎	◎	◎	○
실시예 4	T-1	260	I-4	40	◎	◎	◎	○
실시예 5	T-1	260	I-5	40	◎	◎	○	○
실시예 6	T-2	260	I-4	40	◎	◎	◎	○
비교예 1	T-1	260	I-6	40	◎	×	◎	×
비교예 2	T-1	260	I-7	40	×	○	◎	○
비교예 3	T-1	260	I-8	40	×	×	○	○
비교예 4	T-1	260	I-9	40	◎	×	◎	○
비교예 5	T-1	260	I-10	40	◎	◎	×	○
비교예 6	T-1	260	I-11	40	×	○	○	○
비교예 7	T-1	260	I-12	40	◎	×	○	○

[0290]

[0291] 표 3 이 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 6 에서 얻어진 적층 필름은, 전광선 투과율, 샤프피 충격 강도가 높고, 유동성이 우수하고, 내열 저흡수성의 메타크릴계 수지 조성물 (I-1) ~ (I-5) 를 사용함으로써, 외관 품질, 치수 안정성, 유연성이 우수하다. 또한, 그 수지 조성물은, 습윤 장력이 높은 점에서, 본 발명의 적층 필름은 증착층과의 밀착성이 우수한 것이 된다. 이상으로, 실시예 1 ~ 6 의 적층 필름은 증착용 기재로서 바람직하다.

[0292] 이에 비하여, 내열성이나 저흡수성이 충분하지 않은 메타크릴계 수지 조성물 (I-6), (I-8), (I-9), (I-12) 를 사용한 적층 필름 (비교예 1, 3, 4, 7) 은 치수 안정성이 악화된다. 또, 전광선 투과율이나 유동성이나 내열 분해성이 낮은 메타크릴계 수지 조성물 (I-7), (I-8), (I-11) 을 사용한 적층 필름 (비교예 2, 3, 6) 은, 외관 불량을 발생시키기 쉽다. 또한, 젖음 장력이 낮은 메타크릴계 수지 조성물 (I-6) 을 사용한 적층 필름 (비교예 1) 이나 샤프피 충격 강도가 낮은 수지 조성물 (I-10) 을 사용한 적층체 (비교예 5) 는, 증착층과의 밀착성이나 유연성이 저하된다.