



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월01일
 (11) 등록번호 10-1228690
 (24) 등록일자 2013년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08J 5/18 (2006.01) C08L 33/16 (2006.01)
 B32B 27/30 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7027772
 (22) 출원일자(국제) 2009년06월10일
 심사청구일자 2010년12월10일
 (85) 번역문제출일자 2010년12월10일
 (65) 공개번호 10-2011-0007252
 (43) 공개일자 2011년01월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/060581
 (87) 국제공개번호 WO 2009/151071
 국제공개일자 2009년12월17일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-152235 2008년06월10일 일본(JP)
 JP-P-2009-048121 2009년03월02일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP05024160 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키키가이샤 가네카
 일본국 오사카 오사카시 기타구 나카노시마 3초메 2-4
 (72) 발명자
모리타, 쿄우지
 일본 오사카후 5660072 셋츠시 도리카이니시 5초메 1-1 가부시키키가이샤 가네카 내
시마모토, 유키히로
 일본 오사카후 5660072 셋츠시 도리카이니시 5초메 1-1 가부시키키가이샤 가네카 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박보현, 장수길

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **불소 수지 필름 및 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름**

(57) 요약

본 발명은 차량 내외장 부재 용도에도 사용할 수 있는 투명성, 표면 경도, 내약품성, 내락트산성, 햇볕 그늘림 방지제 내성 등의 내오염성에 우수한, 신규한 단층 및 다층 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 성분을 포함하는 불소계 (메트)아크릴 수지 (B)를 포함하는 불소 수지 (C)를 성형하여 이루어지는 불소 수지 필름, 및 상기 불소 수지 필름층이 아크릴계 수지 (A)를 포함하는 필름층의 적어도 한쪽면에 적층하여 이루어지는 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름에 관한 것이다.

(72) 발명자

와다, 카즈히토

일본 오사카후 5660072 셋츠시 도리카이니시 5쵸메
1-1 가부시키가이샤 가네카 내

아오야마, 다이조

일본 오사카후 5660072 셋츠시 도리카이니시 5쵸메
1-1 가부시키가이샤 가네카 내

특허청구의 범위

청구항 1

불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 성분을 포함하는 불소계 (메트)아크릴 수지 (B)를 포함하는 불소 수지 (C)를 성형하여 이루어지고,

상기 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 성분에 있어서 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트의 함량이 90 중량% 이상인 불소 수지 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 성분의 함유량이 불소계 (메트)아크릴 수지 (B) 100 중량%에 있어서 80 중량% 이상인 불소 수지 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, 불소 수지 (C)가 폴리불화비닐리덴을 함유하는 불소 수지 필름.

청구항 4

제3항에 있어서, 폴리불화비닐리덴의 함유량이 불소계 (메트)아크릴 수지 (B) 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 10 중량부인 불소 수지 필름.

청구항 5

제1항에 있어서, 불소계 (메트)아크릴 수지 (B)의 용융 점도가 JIS K7199에 기초하는 다이스 온도 220 ℃, 전단 속도 122 초⁻¹, 모세관 다이 직경 1 mm의 조건하에 있어서 300 내지 4000 Pa·초인 불소 수지 필름.

청구항 6

제1항에 기재된 불소 수지 필름을 적층하여 이루어지는 성형품.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 불소 수지 필름 및 이 수지를 적층하여 이루어지는 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 차량용 부재의 성형에 있어서, 환경 문제 때문에 도장·도금 공정에서 배출되는 유해 물질의 규제가 한층 엄격해지는 가운데, 이들 대체품이나 부재의 보호용으로서 특히 아크릴 장식 필름이나 보호 필름이 주목받고 있다. 이들 보호 필름이나 장식 필름은 기재의 표면에 접촉시켜 사용되기 때문에, 기재의 표면에 실시한 인쇄나 모양이 선명하게 보이는 투명성, 인서트, 인몰드 성형시의 내절곡균열성이 요구된다.

[0003] 또한, 필름 자체에 인쇄를 실시하기 위해서 내약품성은 물론, 차량 내장 부재에 있어서는 사람의 손에 접촉되는 기회도 많기 때문에, 사람의 피지, 땀에 포함되는 락트산 성분이나, 여름철이나 더운 지역에서 햇빛 그늘림 방지제, 예를 들면 코파톤(등록 상표)을 사용할 때에 이것이 내장 부재에 부착됨으로써 기재의 열화가 문제가 되는 경우가 증가하고 있어, 이들에 대한 내오염성도 요구된다.

[0004] 이들 요구 품질을 만족하기 위해서, 내후성이나 내약품성이 우수한 불소 수지와 메타크릴계 수지 조성물이 공압출 성형된 다층 필름이나 불소 수지에 의해 표면 하드 코팅 처리를 실시한 아크릴계 수지 필름이 시장에서 강한 관심을 갖고 있다. 그 중에서도, 불소 수지로서, 용융 성형이 가능한 불화비닐리덴계 수지를 아크릴계 수지에 적층한 필름을 도장 대체로서 플라스틱 성형품의 표면에 장식하는 방법이 주목받고 있다.

[0005] 그러나, 불화비닐리덴계 수지는 결정성 수지이고, 결정화 속도가 크기 때문에, 투명성을 만족시키는 것은 매우 곤란하다. 그 때문에, 필름의 박막화(특히 문헌 1 참조), 불화비닐리덴 수지의 메타크릴 수지와의 혼합(특히 문헌 2 참조), 필름 가공시의 성형 조건(압출 성형 온도, 토출 속도, 압출기 내 체류 시간)의 제어(특히 문헌 3 참조)라고 하는 검토가 이루어지고 있지만, 이들 방법에서는 요구되는 투명성을 만족시키는 것은 용이하지 않다.

[0006] 또한, 불화비닐리덴 수지로서는 상기 용도에 원하는 정도의 표면 강도를 실현하는 것도 어렵다.

[0007] 적절한 온도로 조정한 금속 롤에서 끼우기를 행함으로써, 투명성, 표면 평활성이 우수한 불화비닐리덴 수지 필름을 얻는 방법도 검토되고 있지만(특히 문헌 4 참조), 공정이 증가함으로써, 새로운 설비, 기존 설비의 개조가 필요해지는 경우도 있고, 경제면에서 불리해지기 때문에, 보다 간편하게 제조가 가능한 것이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 특허 소화 57-187248호 공보
- (특허문헌 0002) 특허 평5-50566호 공보
- (특허문헌 0003) 특허 평6-80794호 공보
- (특허문헌 0004) 국제 공개 W02006/016618호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명은 차량 내외장 부재 용도에도 사용할 수 있는 투명성, 표면 경도, 내약품성, 사람의 피지·땀에 포함되는 락트산 성분이나 햇빛 그늘림 방지제에 대한 내오염성의 균형이 우수한, 신규한 단층 및 다층 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 사정을 감안하여 예의 검토한 결과, 본 발명자들은 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 성분을 함유하는 불소계 (메트)아크릴 수지를 사용함으로써, 투명성, 표면 경도, 내약품성, 내오염성이 우수한, 신규한 불소 수지 필름의 제작에 성공하였다. 또한 폴리불화비닐리덴을 혼합한 불소계 (메트)아크릴 수지를 사용하여 이루어지는

불소 수지 필름이 상기 특성에 더하여, 내열성의 균형에도 우수함을 발견하였다.

- [0011] 또한, 본 발명자들은 상기 불소계 (메트)아크릴 수지를 사용한 불소 수지 적층 필름의 개발도 검토하였다. 상기 불소계 (메트)아크릴 수지를 함유하는 불소 수지의 사용에 의해서, 공압출 성형 등의 일반적인 방법에 의해, 불소 수지층과 아크릴계 수지층의 적층 필름을 용이하게 제조하는 것에 성공하였다. 얻어진 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름은 1 μm 이상인 두께의 불소 수지층을 갖더라도, 우수한 투명성, 표면 경도, 내약품성, 내오염성, 내열성의 균형을 발휘하는 것을 발견하였다. 또한, 아크릴계 수지층을 구성하는 아크릴계 수지 조성물을 특정함으로써, 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름이 차량 내외장 용도로서 사용할 수 있기 위해 필요한 우수한 내절곡균열, 내절곡백화성도 발휘하는 것도 발견하여, 본 발명에 이르렀다.
- [0012] 즉, 본 발명은 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 성분을 포함하는 불소계 (메트)아크릴 수지 (B)를 포함하는 불소 수지 (C)를 성형하여 이루어지는 불소 수지 필름에 관한 것이다.
- [0013] 본 발명의 불소 수지 필름은 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 성분의 함유량이, 불소계 (메트)아크릴 수지 (B) 100 중량%에 있어서 80 중량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0014] 본 발명의 불소 수지 필름은 불소 수지 (C)가 폴리불화비닐리덴을 함유할 수도 있다.
- [0015] 본 발명의 불소 수지 필름은 폴리불화비닐리덴의 함유량이 불소계 (메트)아크릴 수지 (B) 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다.
- [0016] 본 발명의 불소 수지 필름은 불소계 (메트)아크릴 수지 (B)의 용융 점도가 JIS K7199에 기초하는 다이스 온도 220 $^{\circ}\text{C}$, 전단 속도 122 초⁻¹, 모세관 다이 직경 1 mm의 조건하에 있어서 300 내지 4000 Pa·초인 것이 바람직하다.
- [0017] 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름은 본 발명의 불소 수지 필름층이 아크릴계 수지 (A)를 포함하는 필름층의 적어도 한쪽면에 적층되어 이루어진다.
- [0018] 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름은 아크릴계 수지 (A)가 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1) 5 내지 100 중량% 및 메타크릴계 중합체 (a-2) 0 내지 95 중량%를 포함하는 아크릴계 수지 조성물[(a-1) 및 (a-2)의 합계량이 100 중량%]로서,
- [0019] 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)이 아크릴산알킬에스테르 50 내지 99.9 중량%, 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체 0 내지 49.9 중량% 및 공중합 가능한 1분자당 2개 이상의 비공액 이중 결합을 갖는 다관능성 단량체 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 단량체 혼합물 (a-1a)를 중합하여 이루어지는 적어도 한층의 아크릴산에스테르계 가교 탄성체 5 내지 85 중량부의 존재하에,
- [0020] 메타크릴산알킬에스테르 50 내지 100 중량% 및 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체 0 내지 50 중량%를 포함하는 단량체 혼합물 (a-1b)를 95 내지 15 중량부 공중합하여 이루어지는[(a-1a) 및 (a-1b)의 합계량이 100 중량부] 것으로,
- [0021] 메타크릴계 중합체 (a-2)가 메타크릴산알킬에스테르 80 내지 100 중량% 및 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체 0 내지 20 중량%를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 이루어지는 것인 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름은 상기 아크릴산에스테르계 가교 탄성체의 평균 입경 d(nm)와, 상기 공중합 가능한 1분자당 2개 이상의 비공액 이중 결합을 갖는 다관능성 단량체의 양 w(중량%)가 관계식: $0.02d \leq w \leq 0.06d$ 를 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름은 상기 아크릴계 수지 (A)의 메틸에틸케톤 가용분의 환원 점도가 0.2 내지 0.8 dl/g인 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름은 전체의 두께가 30 내지 300 μm 이고, 불소 수지 필름층의 두께가 1 내지 30 μm 인 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명의 성형품은 본 발명의 불소 수지 필름 또는 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름을 적층하여 이루어진다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 불소 수지 필름 및 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름은 투명성, 표면 경도, 내약품성, 내오염성이

우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명에 있어서의 불소 수지 (C)는 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 성분을 포함하는 불소계 (메트)아크릴 수지 (B)를 포함한다. 불소 수지 (C)를 성형하여 이루어지는 불소 수지 필름은 투명성, 표면 경도, 내약품성, 락트산, 햇빛 그을림 방지제 등에 대한 내오염성을 발휘할 수 있다. 여기서의 「(메트)아크릴」이란, 메타크릴 및/또는 아크릴을 나타내는 것으로 한다.
- [0028] 여기서 말하는 「불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 성분」으로서는 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 (공)중합체, 즉 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 및/또는 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 공중합체를 사용할 수 있다.
- [0029] 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 성분의 함유량은 내약품성의 점에서, 불소계 (메트)아크릴 수지 (B) 전 중량을 100 중량%로 한 경우, 80 중량% 이상이 바람직하고, 90 중량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0030] 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체로서는 공지된 것을 사용할 수 있지만, 그의 구체예로서는 폴리(트리플루오로메틸메타크릴레이트), 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트), 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트), 폴리(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필메타크릴레이트), 폴리(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필메타크릴레이트), 폴리퍼플루오로에틸메틸메타크릴레이트, 폴리퍼플루오로프로필메틸아크릴레이트, 폴리퍼플루오로프로필메틸메타크릴레이트, 폴리퍼플루오로부틸메틸아크릴레이트, 폴리퍼플루오로부틸메틸메타크릴레이트, 폴리퍼플루오로펜틸메틸아크릴레이트, 폴리퍼플루오로펜틸메틸메타크릴레이트, 폴리퍼플루오로헥실메틸아크릴레이트, 폴리퍼플루오로헥실메틸메타크릴레이트, 폴리퍼플루오로헵틸메틸아크릴레이트, 폴리퍼플루오로헵틸메틸메타크릴레이트, 폴리퍼플루오로옥틸메틸아크릴레이트, 폴리퍼플루오로옥틸메틸메타크릴레이트, 폴리퍼플루오로노닐메틸아크릴레이트, 폴리퍼플루오로노닐메틸메타크릴레이트, 폴리퍼플루오로데실메틸아크릴레이트, 폴리퍼플루오로데실메틸메타크릴레이트, 폴리퍼플루오로운데실메틸아크릴레이트, 폴리퍼플루오로운데실메틸메타크릴레이트, 폴리퍼플루오로도데실메틸아크릴레이트, 폴리퍼플루오로도데실메틸메타크릴레이트, 폴리퍼플루오로트리데실메틸아크릴레이트, 폴리퍼플루오로트리데실메틸메타크릴레이트, 폴리퍼플루오로테트라데실메틸아크릴레이트, 폴리퍼플루오로테트라데실메틸메타크릴레이트, 폴리(2-(트리플루오로메틸)에틸아크릴레이트), 폴리(2-(트리플루오로메틸)에틸메타크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로에틸)에틸아크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로에틸)에틸메타크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로프로필)에틸아크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로프로필)에틸메타크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로부틸)에틸아크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로부틸)에틸메타크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로펜틸)에틸아크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로펜틸)에틸메타크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로헵틸)에틸아크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로헵틸)에틸메타크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로옥틸)에틸아크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로옥틸)에틸메타크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로노닐)에틸아크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로노닐)에틸메타크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로트리데실)에틸아크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로트리데실)에틸메타크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로테트라데실)에틸아크릴레이트), 폴리(2-(퍼플루오로테트라데실)에틸메타크릴레이트) 등을 들 수 있다.
- [0031] 이들 중에서도, 필름상 성형체로 했을 때의 투명성, 아크릴계 수지 (A)층과의 밀착성의 점에서, 폴리(트리플루오로메틸메타크릴레이트), 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트), 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트), 폴리(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필메타크릴레이트), 폴리(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필메타크릴레이트), 폴리(2-(트리플루오로메틸)에틸아크릴레이트), 폴리(2-(트리플루오로메틸)에틸메타크릴레이트)가 바람직하다.
- [0032] 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체의 제조 방법은 일반적으로 사용되는 방법이면 특별히 한정되지 않으며, 공지된 유화 중합법, 유화-현탁 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법 또는 용액 중합법이 적용 가능하다. 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트를 포함하는 중합성 단량체, 분산 안정제, 유용성의 라디칼 중합 개시제 및 이온 교환수를 중합 용기에 투입하여, 교반하 현탁 중합을 행하는 것이 바람직하다.
- [0033] 분산 안정제로서는, 예를 들면 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합체, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산염, 알긴산나트륨, 폴리비닐알코올 부분 비누화물 등의 수용성 고분자, 인산삼칼슘, 산화티탄, 탄산칼슘, 이산화규소 등의 무기물 등을 예시할 수 있다. 이들 분산 안정제 중, 특히 폴리비닐알코올 부분 비누화물, 히드록시프로필셀룰로오스, 인산삼칼슘이 바람직하게 이용된다. 이들 분산 안정제는

단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 분산 안정제의 사용량은, 예를 들면 중합성 단량체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 60 중량부, 바람직하게는 0.2 내지 30 중량부 정도이다.

[0034] 유용성의 라디칼 중합 개시제는 미리 중합성 단량체에 용해시켜 놓는 것이 바람직하다. 유용성의 라디칼 개시제로서는, 예를 들면 벤조일퍼옥시드, *o*-메톡시벤조일퍼옥시드, *o*-클로로벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, 쿠멘히드로퍼옥시드 등의 유기 과산화물, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴 등의 아조계 화합물 등이 예시된다. 이들 라디칼 중합 개시제 중, 벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 등이 바람직하게 이용된다. 이들 라디칼 중합 개시제는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 라디칼 중합 개시제의 사용량은, 예를 들면 중합성 단량체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량부 정도이다.

[0035] 또한 필요에 따라, 중합성 단량체의 액적의 분산 안정화를 위해 계면활성제를 첨가할 수도 있다. 사용할 수 있는 계면활성제로서는, 예를 들면 도데실벤젠술폰산나트륨, 디알킬술폰속신산에스테르나트륨, 라우릴황산나트륨 등의 음이온 계면활성제나 폴리에틸렌글리콜노닐페닐에테르 등의 비이온 계면활성제 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 계면활성제의 사용량은, 예를 들면 중합성 단량체 100 중량부에 대하여 0.05 내지 2 중량부 정도이다.

[0036] 필요에 따라서, 수상 중합의 금지제를, 예를 들면 아질산나트륨 등을 첨가할 수도 있다.

[0037] 현탁 중합에 의해 중합체 입자를 생성시키는 방법으로서, 반응 개시에 앞서서, 중합성 단량체, 분산 안정제, 유용성의 라디칼 중합 개시제 및 이온 교환수의 혼합물을 교반에 의한 전단력에 의해, 단량체 유적을 원하는 크기로 조정하는 방법이 바람직하다.

[0038] 이 경우, 30 μm 이하의 미소한 단량체 유적을 형성하기 위해서는 호모 믹서, 호모 디스퍼, 균질기, 라인 믹서 등의 각종 분산 수단을 사용하는 것이 바람직하다. 단량체 유적의 크기는 분산 수단의 회전 속도 등에 의한 전단력의 조정에 의해, 제어하는 것이 가능하다.

[0039] 이와 같이 하여 제조된 단량체 유적(중합성 단량체 분산액)을 통상 라디칼 중합 개시제의 10시간 반감기 온도까지 승온하여, 중합 반응을 행함으로써, 중합체 입자 현탁액이 얻어진다. 예를 들면, 라디칼 개시제로서 라우로일퍼옥시드를 이용하는 경우에는 55 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴을 이용하는 경우에는 65 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 승온하여, 라디칼 중합을 행한다.

[0040] 중합에 의해 얻어진 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체는 중합 반응액으로부터 통상의 조작에 의해, 분체(미립자)로서 취출하여 사용된다. 즉, 염석이나 동결에 의해 응집시킨 후, 원심 분리에 의한 방법, 분무 건조 등에 의한 방법을 취할 수 있다.

[0041] 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 성분으로서, 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트를 다른 공중합 가능한 단량체종과 공중합하여 이루어지는 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 공중합체를 사용할 수도 있다. 공중합 가능한 단량체종으로서, 예를 들면 상기 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체의 단량체종, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산*n*-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산*t*-부틸 등의 메타크릴산에스테르, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산*n*-부틸, 아크릴산이소부틸, 메타크릴산*t*-부틸 등의 아크릴산에스테르, 염화비닐, 브롬화비닐 등의 할로겐화비닐, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화비닐, 포름산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르, 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌 등의 방향족 비닐 유도체, 염화비닐리덴, 불화비닐리덴 등의 할로겐화비닐리덴, 아크릴산, 아크릴산나트륨, 아크릴산칼슘 등의 아크릴산 및 그의 염, 아크릴산 β -히드록시에틸, 아크릴산디메틸아미노에틸, 아크릴산글리시딜, 아크릴아미드, *N*-메틸올아크릴아미드 등의 아크릴산알킬에스테르 유도체, 메타크릴산, 메타크릴산나트륨, 메타크릴산칼슘 등의 메타크릴산 및 그의 염, 메타크릴아미드, 메타크릴산 β -히드록시에틸, 메타크릴산디메틸아미노에틸, 메타크릴산글리시딜 등의 메타크릴산알킬에스테르 유도체 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 2종 이상이 병용될 수도 있다.

[0042] 이들 중에서도, 내후성, 내열성, 투명성의 점에서, 아크릴산에스테르가 바람직하고, 아크릴산알킬에스테르가 보다 바람직하다. 그 중에서도, 알킬기의 탄소수가 1 내지 12인 것이 바람직하고, 직쇄상이거나 분지상일 수도 있다.

[0043] 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 공중합체는 투명성, 내열성, 성형성, 적층 대상물과의 접촉성의 관점에서 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 80 내지 99.9 중량% 및 상기 다른 공중합 가능한 단량체종 0.1 내지 20 중량%를 포함하는 조성물로부터 형성될 수도 있다. 보다 바람직하게는 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 90 내지

99.9 중량% 및 다른 공중합 가능한 단량체중 0.1 내지 10 중량%이다. 다른 공중합 가능한 단량체중, 바람직하게는 아크릴산에스테르가 0.1 중량% 이상 함유됨으로써, 투명성, 내열성 및 접착성을 향상할 수 있다. 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트가 80 중량% 미만이면, 내약품성, 내오염성이 저하되는 경향이 있다.

- [0044] 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 공중합체는 상술한 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체의 제조 방법과 동일한 방법으로 제조할 수도 있다.
- [0045] 얻어지는 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 (공)중합체의 미립자(이하, 「불소계 중합체 미립자」라고 칭하는 경우가 있음)는 평균 입경이 0.5 내지 200 μm 인 것이 바람직하고, 1 내지 100 μm 가 보다 바람직하다.
- [0046] 또한, 본 발명에 있어서의 불소계 중합체 미립자의 평균 입경은 니키소 가부시끼가이샤 제조 마이크로트랙(Microtrac) 입도 분포 측정 장치 MT3000을 사용하여, 라텍스 상태에서 광 산란법을 이용하여 측정된 값이다.
- [0047] 불소계 중합체 미립자의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 구형, 회전 타원체 등인 것이 바람직하다.
- [0048] 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 (공)중합체는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0049] 불소계 (메트)아크릴 수지 (B)는 공지된 불소계 (메트)아크릴 수지를 함유시킬 수도 있다.
- [0050] 불소계 (메트)아크릴 수지 (B)의 용융 점도는 300 내지 4000 Pa·초인 것이 바람직하고, 300 내지 3000 Pa·초가 보다 바람직하고, 300 내지 2000 Pa·초인 것이 더욱 바람직하다. 불소계 (메트)아크릴 수지 (B)의 용융 점도가 300 Pa·초 미만이면, 폭 방향으로 균일하게 전개되기 어려운 경향이 있다. 4000 Pa·초 초과이면 유동 방향으로 균일하게 전개되기 어렵고, 또한 박막화가 곤란해져 아크릴계 수지 (A)층과의 계면에 불균일이 발생하고, 밀착 불량이나 다이 라인 등의 외관 불량이 생기기 쉬운 경향이 있다.
- [0051] 이 용융 점도(Pa·초)는 JIS K7199에 따라서, 용융 점도 측정 장치(도요 세이끼 세이사꾸쇼 제조, 캐필로그래프 1D)를 사용하여, 다이스 온도 220 $^{\circ}\text{C}$, 전단 속도 122 S^{-1} , 모세관 다이 직경 1 mm의 조건에서 측정된 값이다.
- [0052] 불소 수지 (C)에는 내후성(특히 자외선 방어 성능), 비용, 성형성 및 적층 대상물과의 접착성의 점에서, 후술하는 아크릴계 수지 (A)를 첨가할 수도 있다.
- [0053] 불소 수지 (C)에는 의장성 부여를 위해 공지된 광 확산제를 첨가할 수도 있다. 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체의 가교 중합체 입자나 후술하는 아크릴계 수지, 특히 아크릴산에스테르나 메타크릴산에스테르의 가교 중합체 입자가 분산성의 점에서 좋다.
- [0054] 불소 수지 (C)는 내열성의 관점에서, 폴리불화비닐리덴을 함유할 수도 있다. 폴리불화비닐리덴으로서는 공지된 물질을 사용할 수 있다. 그의 함유량은 투명성의 점에서, 불소계 (메트)아크릴 수지 (B) 100 중량부에 대하여, 폴리불화비닐리덴 0.1 내지 10 중량부가 바람직하고, 0.5 내지 10 중량부가 보다 바람직하다.
- [0055] 불소 수지에는 착색을 위해 무기계 안료 또는 유기계 염료를, 열이나 광에 대한 안정성을 더욱 향상시키기 위해서 항산화제, 열 안정제, 자외선 흡수제, 자외선 안정제 등을, 의장성을 부여하기 위해서 아크릴계 무광택제나 마이커, 유리 등의 충전제를, 또는 향균, 탈취제, 윤활제 등을 첨가할 수도 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 조합하여 첨가할 수도 있다.
- [0056] 불소 수지 필름은 일반적인 방법에 의해 제조하는 것이 가능하고, 압출기의 선단에 부착된 T 다이 등으로부터 필름형으로 용융 압출하여 제조하는 방법을 들 수 있다. 사용하는 압출기로서는 단축 압출기, 2축 압출기의 어느 쪽을 사용할 수도 있다. 다만, 2축 압출기를 사용하는 경우에는 토출량 제어를 위해, 정량 공급장치를 사용하여 원료 수지를 공급하는 것이 바람직하고, 수지 압력 제어, 제막 정밀도의 점에서, 압출기와 다이스의 사이에 기어 펌프를 통해 수지를 압출하는 것이 바람직하다.
- [0057] 본 발명의 불소 수지 필름의 두께는 성형성, 투명성의 관점에서, 30 내지 300 μm 인 것이 바람직하고, 30 내지 200 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0058] 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름은 아크릴계 수지 (A) 필름층의 적어도 한쪽면에, 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 성분을 포함하는 불소계 (메트)아크릴 수지 (B)를 포함하는 불소 수지 (C) 필름층이 적층되어 이루어진다. 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름은 아크릴계 수지 (A)의 우수한 특성을 살리면서, 투명성, 표면 경도, 내약품성 및 내오염성이 우수한 균형을 발휘할 수 있다.
- [0059] 아크릴계 수지 (A)로서는 공지된 아크릴계 수지를 사용할 수 있다. 내절곡균열성, 내절곡백화성이 우수한 점에서, 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1), 또는 표면 경도가 우수한 점에서 아크릴계 탄성체 그래프트 공

중합체 (a-1) 및 메타크릴계 중합체 (a-2)를 포함하는 수지 조성물이 바람직하다.

- [0060] 아크릴계 수지 (A)에는 각각 중합하여 얻어진 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)과 메타크릴계 중합체 (a-2)를 라텍스상 또는 파우더, 비드, 펠렛 등의 형태로 혼합하여 얻은 것을 사용할 수 있다.
- [0061] 아크릴계 수지 (A)에는 동일한 반응기로 아크릴계 그래프트 공중합체 (a-1)을 제조한 후, 메타크릴계 중합체 (a-2)를 계속해서 제조한 것도 사용할 수 있다.
- [0062] 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)로서는 아크릴산에스테르계 가교 탄성체[아크릴산에스테르를 주성분으로 한 가교 탄성체]의 존재하에, 메타크릴산에스테르 50 내지 100 중량% 및 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체 0 내지 50 중량%를 포함하는 단량체 혼합물 (a-1b)를 공중합하여 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0063] 아크릴산에스테르계 가교 탄성체에는 아크릴산에스테르, 필요에 따라서 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체 및 공중합 가능한 1분자당 2개 이상의 비공액 이중 결합을 갖는 다관능성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물 (a-1a)를 중합시켜 이루어지는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 단량체 및 다관능성 단량체를 전부 혼합(1단 중합)하여 사용할 수도 있고, 또한 단량체 및 다관능성 단량체의 조성을 변화시켜 2회 이상(2단 중합 이상)으로 나누어 사용할 수도 있다.
- [0064] 아크릴산에스테르계 가교 탄성체에 있어서의 아크릴산에스테르로서는 중합성이나 비용의 점에서, 아크릴산알킬에스테르가 바람직하고, 알킬기의 탄소수 1 내지 12인 것을 사용할 수 있다. 그의 구체예로서는, 예를 들면 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산n-옥틸 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0065] 아크릴산에스테르계 가교 탄성체에 있어서의 아크릴산에스테르량은 50 내지 99.9 중량%가 바람직하고, 70 내지 99.9 중량%가 보다 바람직하고, 80 내지 99.9 중량%가 가장 바람직하다. 아크릴산에스테르량이 50 중량% 미만이면, 내충격성이 저하되고, 인장 파단시의 신율이 저하되고, 필름 절단시에 균열이 발생하기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0066] 아크릴산에스테르계 가교 탄성체에 있어서의 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체로서는, 예를 들면 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산t-부틸 등의 메타크릴산알킬에스테르(알킬기의 탄소수가 1 내지 12인 것이 바람직하고, 직쇄상이거나 분지상일 수도 있음), 염화비닐, 브롬화비닐 등의 할로겐화비닐, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화비닐, 포름산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르, 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌 등의 방향족 비닐 유도체, 염화비닐리덴, 불화비닐리덴 등의 할로겐화비닐리덴, 아크릴산, 아크릴산나트륨, 아크릴산칼슘 등의 아크릴산 및 그의 염, 아크릴산 β -히드록시에틸, 아크릴산디메틸아미노에틸, 아크릴산글리시딜, 아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 등의 아크릴산알킬에스테르 유도체, 메타크릴산, 메타크릴산나트륨, 메타크릴산칼슘 등의 메타크릴산 및 그의 염, 메타크릴아미드, 메타크릴산 β -히드록시에틸, 메타크릴산디메틸아미노에틸, 메타크릴산글리시딜 등의 메타크릴산알킬에스테르 유도체 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다. 이들 중에서도, 내후성, 투명성의 점에서, 메타크릴산에스테르가 특히 바람직하다.
- [0067] 아크릴산에스테르계 가교 탄성체에 있어서의 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체의 양은 0 내지 49.9 중량%가 바람직하고, 0 내지 30 중량%가 보다 바람직하고, 0 내지 20 중량%가 가장 바람직하다. 다른 비닐계 단량체의 양이 49.9 중량%를 초과하면, 내충격성이 저하되고, 인장 파단시의 신율이 저하되고, 필름 절단시에 균열이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다.
- [0068] 아크릴산에스테르계 가교 탄성체에 있어서의 공중합 가능한 1분자당 2개 이상의 비공액 이중 결합을 갖는 다관능성 단량체로서는 통상 사용되는 것일 수 있고, 예를 들면 알릴메타크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 디알릴프탈레이트, 디알릴말레에이트, 디비닐아디페이트, 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라메타크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타크릴레이트 및 이들 아크릴레이트류 등을 사용할 수 있다. 이들 다관능성 단량체는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0069] 아크릴산에스테르계 가교 탄성체에 있어서의 공중합 가능한 1분자당 2개 이상의 비공액 이중 결합을 갖는 다관능성 단량체의 양은 아크릴산에스테르계 가교 탄성체의 평균 입경과 같이, 응력 백화, 인장 파단시의 신율 또는 투명성에 크게 영향을 준다.

- [0070] 본 발명의 아크릴산에스테르계 가교 탄성체에 있어서의 다관능성 단량체의 배합량은 단량체 혼합물 (a-1a) 100 중량%에 있어서 0.1 내지 10 중량%가 바람직하고, 1.0 내지 4 중량%가 보다 바람직하다. 다관능성 단량체의 배합량이 0.1 내지 10 중량%이면, 내절곡균열성, 내절곡백화성 및 성형시에 있어서의 수지의 유동성의 관점에서 바람직하다.
- [0071] 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)은 아크릴산에스테르계 가교 탄성체의 존재하에, 메타크릴산에스테르 50 내지 100 중량% 및 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체 0 내지 50 중량%를 포함하는 단량체 혼합물 (a-1b)를 공중합시켜 얻어지는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 아크릴산에스테르계 가교 탄성체 5 내지 85 중량부의 존재하에, 메타크릴산알킬에스테르 50 내지 100 중량% 및 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체 0 내지 50 중량%를 포함하는 단량체 혼합물 (a-1b) 95 내지 15 중량부를 적어도 1단계 이상으로 공중합시킴으로써 얻어지는 것이다. 다만, 단량체 혼합물 (a-1a) 및 단량체 혼합물 (a-1b)의 합계량이 100 중량부를 만족시키는 것으로 한다.
- [0072] 단량체 혼합물 (a-1b) 중의 메타크릴산알킬에스테르의 배합량은 경도, 강성의 점에서, 80 중량% 이상이 바람직하고, 85 중량%가 보다 바람직하고, 90 중량%가 더욱 바람직하다. 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체로서는 상기 아크릴산에스테르계 가교 탄성체에 사용한 것이나, 알킬기의 탄소수가 1 내지 12인 아크릴산알킬에스테르가 사용 가능하다. 구체예로서는 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산t-부틸, 아크릴산-2-에틸헥실, 아크릴산n-옥틸 등을 들 수 있다. 이들 단량체는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0073] 이 때, 단량체 혼합물 (a-1b)(그래프트 공중합 조성)에 있어서는 아크릴산에스테르계 가교 탄성체에 그래프트 반응하지 않고서, 미그래프트의 중합체가 되는 성분(프리 중합체)이 생긴다. 이 성분(프리 중합체)은 메타크릴계 중합체 (a-2)의 일부 또는 전부를 구성하는 것으로서 사용할 수 있다.
- [0074] 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)의 일부[(a-1a) 및 그래프트된 (a-1b)]는 메틸에틸케톤에 불용이 된다.
- [0075] 아크릴산에스테르계 가교 탄성체에 대한 그래프트율은 30 내지 250%가 바람직하고, 50 내지 230%가 보다 바람직하고, 70 내지 220%가 더욱 바람직하다. 그래프트율이 30% 미만이면 내절곡백화성이 저하되거나, 또한 투명성이 저하되거나, 인장 파단시의 신율이 저하되어 필름 절단시에 균열이 발생되기 쉬워지는 경향이 있다. 250% 초과이면 필름 성형시의 용융 점도가 높아져 필름의 성형성이 저하되는 경향이 있다.
- [0076] 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 유화 중합법, 유화-현탁 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법 또는 용액 중합법이 적용 가능하지만, 유화 중합법이 특히 바람직하다.
- [0077] 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)의 평균 입경 d는 100 nm 초과 400 nm 이하가 바람직하고, 100 nm 초과 350 nm 이하가 보다 바람직하고, 100 nm 초과 300 nm 이하가 더욱 바람직하다. 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)의 평균 입경이 100 nm 이하에서는 필름의 내충격성 및 내절곡균열성이 저하되는 경향이 있다. 400 nm를 초과하면 필름의 투명성이 저하되는 경향이 있다.
- [0078] 여기서의 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)의 평균 입경은 니키소 가부시끼가이샤 제조 마이크로트랙 입도 분포 측정 장치 MT3000을 사용하고, 라텍스 상태에서 광 산란법을 이용하여 측정한 값이다.
- [0079] 아크릴계 수지 (A) 중의 아크릴산에스테르계 가교 탄성체의 평균 입경 d(nm)와, 아크릴산에스테르계 가교 탄성체에 이용되는 다관능성 단량체의 양 w(중량%)는 필름의 응력 백화, 인장 파단시의 신율, 또는 투명성에 크게 영향을 주기 때문에, 관계식: $0.02d \leq w \leq 0.06d$ 를 만족시키는 것인 것이 바람직하고, $0.02d \leq w \leq 0.05d$ 를 만족시키는 것인 것이 보다 바람직하다. 다관능성 단량체의 양 w가 상기 범위이면 응력 백화가 생기기 어렵고, 내충격성이 저하되기 어렵고, 인장 파단시의 신율이 저하되기 어렵고 필름 절단시에 균열이 생기기 어렵고, 투명성이 저하되기 어렵고, 필름 성형성이 양호하다는 이점을 발휘한다.
- [0080] 아크릴계 수지 (A) 중의 아크릴산에스테르계 가교 탄성체의 평균 입경 d는 50 내지 200 nm가 바람직하고, 50 내지 160 nm가 보다 바람직하고, 50 내지 120 nm가 더욱 바람직하고, 60 내지 120 nm가 특히 바람직하다. 아크릴산에스테르계 가교 탄성체의 평균 입경 d가 50 nm 이상이면, 내충격성 및 인장 파단시의 신율이 저하되기 어렵고, 필름 절단시에 균열이 생기기 어려워지고, 200 nm 이하이면, 응력 백화가 생기기 어렵고, 투명성, 특히 진공 성형 후의 투명성(가열 전후의 투명성 유지)을 확보할 수 있기 때문에, 바람직하다.
- [0081] 아크릴산에스테르계 가교 탄성체의 평균 입경 d는, 얻어지는 필름으로부터 동결 초박 세그먼트법에 의해 시료

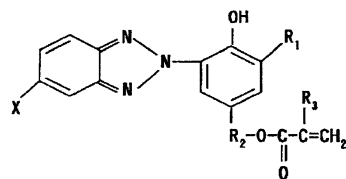
조정된 후, 투과형 전자현미경(니혼 덴시(주) 제조 JEM1200EX)을 이용하여, 가속 전압 80 kV에서 40000배로 관찰한 사진을 기초로 측정된 값이다.

[0082] 아크릴계 수지 (A)의 메틸에틸케톤 가용분의 환원 점도는 0.2 내지 0.8 dl/g이 바람직하고, 0.2 내지 0.7 dl/g이 보다 바람직하고, 0.2 내지 0.6 dl/g이 더욱 바람직하다. 상기 범위이면, 얻어지는 필름의 인장 파단시의 신율이 저하되기 어렵고 필름을 절단할 때에 균열이 발생하기 어렵다. 또한 필름의 성형성이 양호하다는 이점을 갖는다.

[0083] 여기서의 메틸에틸케톤 가용분의 환원 점도는 아크릴계 수지 (A)를 메틸에틸케톤에 용해시킨 후, ISO1628-1에 기초하여, 표준 점도관을 사용하여, 25 °C의 항온실에서 용액, 용매의 유하 시간을 측정하고, 이들 값과 용액 농도를 이용하여 산출한 값이다.

[0084] 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)은 화학식 1로 표시되는 자외선 흡수제를 공중합하여 이루어지는 것이 자외선 차폐 성능, 자외선 차폐 성능 유지율, 성형 가공시에 블리딩하기 어려운 점에서, 더욱 바람직하다.

화학식 1



[0085] (화학식 중, X는 H 또는 할로젠, R₁은 H, 메틸 또는 탄소수 4 내지 6의 t-알킬기, R₂는 직쇄 또는 분지쇄상의 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기, R₃은 H 또는 메틸임)

[0087] 화학식 1로 나타내는 자외선 흡수제로서는, 예를 들면 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴로일옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸류이고, 2-(2'-히드록시-5'-아크릴로일옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴로일옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴로일옥시에틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴로일옥시프로필페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴로일옥시에틸-3'-t-부틸페닐)2H-벤조트리아졸 등을 들 수 있다. 이들 중에서 비용 및 취급성으로부터, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴로일옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸이 바람직하다.

[0088] 화학식 1로 나타내는 자외선 흡수제의 공중합 비율은 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1) 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 30 중량부가 바람직하고, 0.01 내지 25 중량부가 보다 바람직하고, 0.01 내지 20 중량부가 더욱 바람직하고, 0.05 내지 20 중량부가 특히 바람직하다. 화학식 1로 나타내는 자외선 흡수제의 공중합 비율이 0.01 중량부 미만이면, 얻어지는 필름의 내후성을 올리는 효과가 생기기 어려운 경향이 있고, 30 중량부를 초과하면, 필름의 내충격성 및 내절곡균열성을 올리는 효과가 생기기 어려운 경향이 있다.

[0089] 화학식 1로 나타내는 자외선 흡수제의 공중합은 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)의 어느 층에 있어서 공중합되더라도 상관없지만, 아크릴산에스테르계 가교 탄성체 및 메타크릴산에스테르계 공중합체 (a-1b)에 공중합되는 것이 바람직하고, 자외선 흡수제는 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1) 전체에 균일하게 공중합되는 것이 보다 바람직하다.

[0090] 화학식 1로 나타내는 자외선 흡수제의 공중합 방법도 특별히 한정되지 않으며, 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)의 제조 중에 공중합하는 것이 바람직하다.

[0091] 아크릴산에스테르계 가교 탄성체의 중합에 있어서의 개시제로서는 공지된 유기계 과산화물, 무기계 과산화물, 아조 화합물 등의 개시제를 사용할 수 있다. 구체적으로는 t-부틸히드로퍼옥시드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸히드로퍼옥시드, 숙신산퍼옥시드, 퍼옥시말레산 t-부틸에스테르, 쿠멘히드로퍼옥시드, 벤조일퍼옥시드, 포름알데히드술폰옥시산소다, 환원당, 아스코르브산 등의 유기계 과산화물이나, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 2가의 철염 등의 무기계 과산화물, 또한 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물도 사용된다. 이들은 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상 병용할 수도 있다. 이들 개시제는 아황산나트륨, 티오황산나트륨, 나트륨포름알데히드술폰시레이트, 아스코르브산, 히드록시아세톤산, 황산제1철, 황산제1철과 에틸렌디아민사아세트산2나트륨의 착체 등의

환원제와 조합한 통상의 산화 환원형 개시제로서 사용할 수도 있다.

- [0092] 이들 중에서도, 중합 안정성, 입경 제어의 점에서, 2가의 철염 등의 무기계 환원제 및/또는 포름알데히드술폰산소다, 환원당, 아스코르브산 등의 유기계 환원제와 조합한 산화 환원제 개시제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0093] 유기계 과산화물은 중합계에 그대로 첨가하는 방법, 단량체에 혼합하여 첨가하는 방법, 유화제 수용액에 분산시켜 첨가하는 방법 등, 공지된 첨가법으로 첨가할 수 있다. 투명성의 점에서, 단량체에 혼합하여 첨가하는 방법 또는 유화제 수용액에 분산시켜 첨가하는 방법이 바람직하다.
- [0094] 유화 중합에 사용되는 계면활성제에도 특별히 한정은 없고, 통상의 유화 중합용의 계면활성제이면 사용할 수 있다. 예를 들면, 알킬술포나트륨, 알킬벤젠술포나트륨, 디옥틸술포속신산나트륨, 라우릴황산나트륨, 지방산나트륨 등의 음이온성 계면활성제나, 알킬페놀류, 지방족 알코올류와 프로필렌옥시드, 에틸렌옥시드와의 반응 생성물 등의 비이온성 계면활성제 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제는 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상 병용할 수도 있다. 더욱 요약하면, 알킬아민염 등의 양이온성 계면활성제를 사용할 수도 있다.
- [0095] 얻어진 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1) 라텍스는 통상의 응고, 세정 및 건조의 조작에 의해, 또는 스프레이 건조, 동결 건조 등에 의한 처리에 의해, 수지 조성물이 분리, 회수된다.
- [0096] 메타크릴계 중합체 (a-2)는 메타크릴산에스테르계 중합체, 또는 메타크릴산에스테르와 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체와의 공중합체를 사용할 수 있다. 바람직하게는 메타크릴산에스테르를 80 내지 100 중량% 및 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체 0 내지 20 중량%를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하여 이루어지는 것을 사용할 수 있다.
- [0097] 얻어지는 필름의 경도, 강성의 관점에서, 메타크릴산에스테르의 배합량은 85 중량% 이상이 보다 바람직하고, 90 중량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0098] 상기 메타크릴산에스테르로서는 메타크릴산알킬에스테르가 바람직하고, 용이하게 입수할 수 있는 점에서, 메타크릴산메틸이 보다 바람직하다.
- [0099] 메타크릴계 중합체 (a-2)에 있어서의 공중합 가능한 다른 비닐계 단량체로서는 상기 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)에 사용한 것을 들 수 있다. 이들 단량체는 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0100] 메타크릴계 중합체 (a-2)를 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)과 별개로 중합하는 것도 가능하다. 그 경우도 중합 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 유화 중합법, 유화-현탁 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법 또는 용액 중합법이 적용 가능하다.
- [0101] 메타크릴계 중합체 (a-2)의 평균 입경은 100 내지 500 μm 가 바람직하고, 100 내지 300 μm 가 보다 바람직하다. 메타크릴계 중합체 (a-2)의 평균 입경이 100 μm 미만이면, 내충격성, 내절곡균열성, 내약품성이 저하되는 경향이 있고, 500 μm 초과이면 투명성이 저하되는 경향이 있다.
- [0102] 메타크릴계 중합체 (a-2)의 평균 입경은 니키소 가부시끼가이샤 제조 마이크로트랙 입도 분포 측정 장치 MT3000을 사용하여, 라텍스 상태에서 광 산란법을 이용하여 측정된 값이다.
- [0103] 메타크릴계 중합체 (a-2)의 중합에 있어서의 개시제로서는 상술한 아크릴산에스테르계 가교 탄성체 (a-1a)의 중합에 있어서의 개시제와 동일한, 공지된 유기계 과산화물, 무기계 과산화물, 아조 화합물 등의 개시제를 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0104] 유기계 과산화물은 중합계에 그대로 첨가하는 방법, 단량체에 혼합하여 첨가하는 방법, 유화제 수용액에 분산시켜 첨가하는 방법 등, 공지된 첨가법으로 첨가할 수 있지만, 투명성의 점에서, 단량체에 혼합하여 첨가하는 방법이 바람직하다.
- [0105] 현탁 중합에 사용되는 분산제로서는, 일반적으로 현탁 중합에 이용되는 분산제, 예를 들면 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴아미드 등의 고분자 분산제, 인산칼슘, 히드록시인회석, 피롤린산마그네슘 등의 난수용성 무기염을 들 수 있다. 난수용성 무기염을 이용하는 경우에는 α -올레핀술폰산소다, 도데실벤젠술폰산소다 등의 음이온성 계면활성제를 병용하면 분산 안정성이 증가하기 때문에 효과적이다. 또한, 이들 분산제는 얻어지는 수지 입자의 입경을 조정하기 위해서, 중합 중에 1회 이상 추가하는 경우도 있다.
- [0106] 아크릴계 수지 (A) 중의 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)의 함유량은 5 내지 100 중량%가

바람직하고, 5 내지 45 중량%가 보다 바람직하고, 10 내지 30 중량%가 더욱 바람직하다. 다만, 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1) 및 메타크릴계 중합체 (a-2)의 합계량이 100 중량%인 것으로 한다. 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a-1)의 함유량이 5 중량% 이상이면, 얻어지는 필름의 인장 파단시의 신율이 저하되기 어렵고, 필름을 절단할 때에 균열이 발생하기 어렵고, 또한 응력 백화가 발생하기 어려워지는 경향이 있다. 5 내지 45 중량%에서는 또한 얻어지는 필름의 경도, 강성이 양호해지는 경향이 있다.

- [0107] 본 발명의 불소 수지 (C) 필름층 및 아크릴계 수지 (A) 필름층을 포함하는 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름의 제조 방법으로서 일반적인 방법에 의해 제조하는 것이 가능하고, 건식 라미네이트법, 습식 라미네이트법, 고온 용융 라미네이트법, 가열 프레스 라미네이트법, T 다이 등으로 필름형으로 용융 압출하면서 라미네이트하는 압출 라미네이트법, 다이 내 또는 멀티 슬롯법과 같은 다이 외에서 용융 접촉하는 공압출법을 들 수 있다. 불소 수지 (C) 필름층과 아크릴계 수지 (A) 필름층과의 접착성 확보, 다층 필름 제조시의 필름의 열 이력 제어가 용이한 점에서, 공압출법이 가장 바람직하다.
- [0108] 공압출법으로서 T 다이 내에서 접착되는 방법이 바람직하고, 이 경우에 사용되는 바람직한 제조 설비로서는, T 다이는 통상의 단층 매니폴드 다이를 사용하고, 그의 유입부에 병합류층을 형성하는 부분(피드 블록)을 설치하는 피드 블록식 적층 설비, 수지가 T 다이 내의 각각의 층마다 매니폴드를 거쳐서 합류점에 도달하여 립부로부터 토출되는 멀티 매니폴드식 적층 설비, 층 형성의 공정은 멀티 매니폴드 다이에 유사하고, 다이 전반에 걸쳐 매니폴드를 내장한 플레이트를 설치하고, 다이 보디에는 플레이트를 내장하는 오목부가 설치되어 있고, 그 층에 단위 플레이트를 적층한 플레이트팩을 삽입한 스택 플레이트식 적층 설비 등을 들 수 있다.
- [0109] 공압출법에 사용되는 압출기로서는 단축 압출기, 2축 압출기의 어느 쪽을 사용할 수도 있다. 다만, 2축 압출기를 사용하는 경우에는 토출량 제어를 위해, 정량 공급장치를 사용하여 원료 수지를 공급하는 것이 바람직하고, 수지 압력 제어, 제막 정밀도의 점에서, 압출기와 다이의 사이에 기어 펌프를 통해 수지를 압출하는 것이 바람직하다.
- [0110] 공압출법은 적층 필름을 성형할 때에, 압출기의 실린더 및 압출기 선단에 설치된 다이스부의 온도 조절을 150 내지 270 ℃에서 행하는 것이 바람직하다. 설정 온도를 150 ℃ 미만으로 하면, 수지가 미용융이 되어, 균일하게 혼련되기 어렵기 때문에, 성형성이 저하되는 경향이 있고, 270 ℃보다 높으면, 압출기 내에서의 전단 발열도 있기 때문에, 수지 온도가 필요 이상으로 상승하여, 수지의 분해가 촉진되어, 성형품의 품질이 저하되는 경향이 있다.
- [0111] 필요에 따라서, 필름을 성형할 때, 필름 양면을 물 또는 금속 벨트에 동시에 접촉시킴으로써, 특히 유리 전이 온도 이상의 온도로 가열한 물 또는 금속 벨트에 동시에 접촉시킴으로써, 표면성이 보다 우수한 필름을 얻는 것도 가능하고, 목적에 따라서, 이축 연신 등에 의한 필름의 개질도 가능하다.
- [0112] 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름은, 전체의 두께가 30 내지 300 μm인 것이 바람직하고, 30 내지 200 μm인 것이 보다 바람직하다. 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름 전체의 두께가 30 μm 미만이면, 필름의 성형 가공성이 저하됨과 동시에, 필름 권취시에 주름이 들어가기 쉬워지는 경향이 있고, 300 μm를 초과하면, 필름의 투명성이 저하되고, 또한 2차 가공성이 저하되는 경향이 있다.
- [0113] 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름에 있어서의 불소 수지 (C) 필름층의 두께는 1 내지 30 μm인 것이 바람직하고, 5 내지 30 μm인 것이 보다 바람직하고, 5 내지 20 μm가 더욱 바람직하다. 불소 수지 (C) 필름층의 두께가 1 μm 미만이면, 충분한 내후성, 내약품성, 내오염성이 얻어지지 않고 성형성도 저하되는 경향이 있고, 30 μm를 초과하면, 비용적으로 불리해짐과 동시에 필름의 투명성의 저하 및 성형성이 저하되어 다이 라인 등의 외관 불량 발생이 쉬워지는 경향이 있다.
- [0114] 본 발명에 있어서는 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서, 적층화를 위해 불소 수지 (C) 필름층과 아크릴계 수지 (A) 필름층 사이에 알맞은 접착제, 또는 접착성 수지를 이용한 접착층을 설치할 수도 있다.
- [0115] 접착제, 접착성 수지로서는 공지된 것을 사용 가능하고, (메트)아크릴산알킬에스테르계 수지, 또는 이들의 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 고무, 폴리이소부틸렌 고무 등의 고무류나, 폴리비닐에테르계, 실리콘계, 말레이미드계, 시아노아크릴레이트계 수지, 염화비닐리덴이나 불화비닐리덴 등의 할로젠화비닐리덴 수지나 이들과 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 성분을 포함하는 불소계 (메트)아크릴 수지, (메트)아크릴산알킬에스테르계 수지의 혼합물 등을 들 수 있다. 내후성, 투명성의 관점에서, (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체를 주성분으로 하는 공중합체인 (메트)아크릴산알킬에스테르계 수지가 바람직하다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 가교제, 점착 부여제를 배합하여, 점착제 조성물로서 사용할 수도 있다.

- [0116] (메트)아크릴산알킬에스테르계 수지는 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬에스테르로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 아크릴산에틸, 아크릴산이소프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, (메트)아크릴산펜틸, (메트)아크릴산2-에틸헥실, (메트)아크릴산이소옥틸, (메트)아크릴산이소노닐, (메트)아크릴산데실, (메트)아크릴산라우릴 등을 들 수 있다.
- [0117] 접착층을 설치하는 방법은 상기 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름의 성형 방법과 동일한 방법을 이용할 수 있다.
- [0118] 본 발명의 불소 수지 필름 및 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름의 용도로서는 차량 용도, 건재 용도를 바람직한 용도로서 들 수 있다. 구체예로서는 기구 패널, 콘솔 박스, 미터 커버, 도어록 페젤, 스티어링 휠, 파워 윈도우 스위치 베이스, 센터클러스터, 대쉬 보드 등의 자동차 내장 용도, 웨더스트립, 범퍼, 범퍼 가드, 사이드 머드 가드, 보디 패널, 스포일러, 프론탈, 스트랩 마운트, 호일캡, 센터 필터, 도어 미러, 센터 오나먼트, 사이드 몰, 도어 몰, 바람 몰 등, 창, 헤드 램프 커버, 테일 램버 커버, 바람막이 부품 등의 자동차 외장 용도, AV 기기나 가구 제품의 프론트 패널, 버튼, 엠블렘, 표면 화장재 등의 용도, 휴대 전화 등의 하우징, 표시창, 버튼 등의 용도, 또한 가구용 외장재 용도, 벽면, 천장, 상 등의 건축용 내장재 용도, 사이딩 등의 외벽, 담, 지붕, 대문, 파풍판 등의 건축용 외장재 용도, 창 프레임, 도어, 난간 문지방, 상인방 등의 가구류의 표면 화장재 용도, 각종 디스플레이, 렌즈, 미러, 고글, 창 유리 등의 광학 부재 용도, 또는 전차, 항공기, 선박 등의 자동차 이외의 각종 탈것의 내외장 용도 등에 이용하는 것이 가능하다.
- [0119] 상기 용도 중에서도 특히 차량 내외장 부재에 적층하는 경우에는 적층 후의 부재 표면이 불소 수지 필름층, 부재와의 접착층이 아크릴계 수지 (A) 필름층인 것이 바람직하고, 적층 방법으로서 특별히 제한되는 것은 아니지만, 일본 특허 공고 (소)63-6339호, 일본 특허 공고 (평)4-9647호, 일본 특허 공개 (평)7-9484호, 일본 특허 공개 (평)8-323934호, 일본 특허 공개 (평)10-279766호 등 공보에 기재된 방법과 동일한 필름 인몰드 성형법 또는 필름 인서트 성형법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 즉, 진공 성형 등에 의해 미리 형상을 부여한, 또는 부여하지 않은 필름을 사출 성형 금형 사이에 삽입하여, 필름을 끼운 상태에서 금형을 폐쇄하여 클램핑하고, 기재 수지의 사출 성형을 행함으로써, 사출된 기재 수지 성형체의 표면에 필름을 용융 일체화시키는 것이 바람직하다. 그 때, 수지 온도, 사출 압력 등의 사출 조건은 기재 수지의 종류 등을 감안하여 적절히 설정된다.
- [0120] <실시예>
- [0121] 다음으로, 본 발명을 실시예에 기초하여, 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0122] 하기 제조예, 실시예 및 비교예 중의 「부」 및 「%」는 각각 「중량부」 및 「중량%」를 나타낸다.
- [0123] 또한, 이하의 실시예 및 비교예에서 측정된 물성의 각 측정 방법은 다음과 같다.
- [0124] (아크릴산에스테르계 가교 탄성체 입자의 입경 측정 방법)
- [0125] 얻어진 필름을 투과형 전자현미경(니혼 덴시 제조 JEM-1200EX)으로, 가속 전압 80 kV, RuO₄ 염색 초박 세그먼트 법으로 촬영하여, 얻어진 사진으로부터 아크릴산에스테르계 가교 탄성체 입자 화상을 무작위로 100개 선택하여, 이들의 입경의 평균치를 구하였다.
- [0126] (불소계 (메트)아크릴 수지 (B) 및 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체의 입경 측정 방법)
- [0127] 니키소 가부시끼가이샤 제조 마이크로트랙 입도 분포 측정 장치 MT3000을 사용하여, 라텍스 상태에서 광 산란법을 이용하여 측정하였다.
- [0128] (투명성의 평가)
- [0129] 얻어진 필름의 투명성은 JIS K6714에 준하여, 온도 23 ℃±2 ℃, 습도 50%±5%의 조건하에서, 담가(헤이즈)를 측정하였다.
- [0130] (내약품성의 평가)
- [0131] <내크실렌성>
- [0132] 얻어진 필름 상에 크실렌을 일적(0.02 g) 늘어 뜨려, 필름의 변화를 육안으로 평가하였다.
- [0133] ○: 변화가 전혀 인정되지 않음.

- [0134] △: 미소한 적하 흔적이 인정됨.
- [0135] ×: 표면의 열화가 지독하고, 적하 흔적이 분명히 인정됨.
- [0136] (내오염성의 평가)
- [0137] <햇볕 그을림 방지제 내성[내코파톤(등록 상표)성](시험법 1)>
- [0138] 얻어진 필름 상에 햇볕 그을림 방지제(코파톤 워터·베이비즈·로션 SPF50)를 소량 도포하고, 그 위에 가제를 눌러, 500 g의 가중을 가한다. 그대로 실온에서 1시간 방치한 후, 오븐에서 54 ℃, 64 ℃, 74 ℃로 1시간 가열한 후, 부착된 햇볕 그을림 방지제를 가제로 닦아내고, 필름을 수세하여, 육안으로 도포부의 변화를 관측하였다.
- [0139] ○: 변화가 인정되지 않음.
- [0140] △: 미소한 도포 흔적이 인정됨.
- [0141] ×: 표면의 열화가 지독하고, 도포 흔적이 분명히 인정됨.
- [0142] <햇볕 그을림 방지제 내성[내코파톤(등록 상표)성](시험법 2)>
- [0143] 얻어진 필름 상에 햇볕 그을림 방지제(코파톤 워터·베이비즈·로션 SPF50)를 일적(0.005 g) 적하하여, 2×3 cm의 범위로 브러시를 이용하여 연장시켜, 70 ℃, 80 ℃, 90 ℃로 24시간 방치한 후, 부착된 햇볕 그을림 방지제를 가제로 닦아내고, 필름을 수세하여, 육안으로 도포부의 변화를 관측하였다.
- [0144] ○: 변화가 인정되지 않음.
- [0145] △: 미소한 도포 흔적이 인정됨.
- [0146] ×: 표면의 열화가 지독하고, 도포 흔적이 분명히 인정됨.
- [0147] <내락트산성의 평가>
- [0148] 얻어진 필름 상에 10% 락트산 수용액을 일적 늘어 뜨려, 80 ℃의 온도 조건하에서 24시간 방치 후, 필름을 수세하여, 필름의 변화를 육안으로 평가하였다.
- [0149] ○: 변화가 전혀 인정되지 않음.
- [0150] △: 미소한 핀홀상의 용해 흔적이 인정됨.
- [0151] ×: 표면의 열화가 지독하고, 용해 흔적이 분명히 인정됨.
- [0152] (내절곡균열성의 평가)
- [0153] 얻어진 필름을 1회 180도 절곡하여, 절곡부의 변화를 육안으로 평가하였다.
- [0154] ○: 균열이 인정되지 않음.
- [0155] △: 약간 균열이 발생함.
- [0156] ×: 필름이 깨져, 완전히 파단됨.
- [0157] (내절곡백화성의 평가)
- [0158] 얻어진 필름을 1회 180도 절곡하여, 절곡부의 변화를 육안으로 평가하였다.
- [0159] ○: 백화가 인정되지 않음.
- [0160] △: 광을 투과했을 때에 약간 백화가 인정됨.
- [0161] ×: 백화가 인정됨.
- [0162] (표면 경도의 평가)
- [0163] 얻어진 필름의 표면 경도는 JIS K5600-5-4에 따라서, 연필 경도를 측정하여 평가하였다.
- [0164] (성형성의 평가)

- [0165] <필름 연속 성형성의 평가: (평가법 1)>
- [0166] 필름 성형을 2시간 연속하여 행하고, 그의 운전 상황을 관찰하여, 이하의 기준에 의해 평가를 행하였다.
- [0167] ○: 필름의 두께가 균일하고, 필름을 파단하지 않고서 성형할 수 있음.
- [0168] ×: 필름의 두께가 불균일 또는 필름 파단이 발생함.
- [0169] <적층 필름 성형성의 평가: (평가법 2)>
- [0170] 적층 필름 성형을 행하고, 그의 외관성을 관찰하여, 이하의 기준에 의해 평가를 행하였다.
- [0171] ○: 표면층 수지의 전개성이 균일하고, 용융 파괴에 의한 계면 불균일이 없음.
- [0172] ×: 표면층 수지의 전개성이 불균일하고, 용융 파괴에 의한 계면 불균일이 발생함.
- [0173] (내열성의 평가)
- [0174] <내열 노화성의 평가>
- [0175] 얻어진 필름을 80 °C의 항온조에서 168시간 방치하여, 필름의 상태를 육안으로 평가, 및 투명성에 대해서 JIS K6714에 준하여, 온도 23 °C±2 °C, 습도 50%±5%의 조건하에서, 담가(헤이즈)를 측정하였다.
- [0176] ○: 변화가 전혀 인정되지 않음.
- [0177] △: 열에 의한 필름의 변형이 약간 인정됨.
- [0178] ×: 필름이 백화 또는 열에 의해 표면 거칠음이나 변형이 발생함.
- [0179] (제조예 1) 불소 수지 (C-1)
- [0180] <불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 (b-1)>
- [0181] 분산 용기에 탈이온수 300부, 폴리비닐알코올 2부를 넣었다. 이것과는 별도로, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트 95부, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 5부 및 라우릴퍼옥사이드 1부를 포함하는 단량체 용액을 제조하여, 상기한 분산 용기에 가하였다. 얻어진 혼합액에 대하여 호모 믹서를 이용하여 분산 처리를 행하고, 액적 직경을 100 nm로 조정한 분산액을 얻었다.
- [0182] 이 분산액을 교반기, 온도계, 환류 냉각기 및 질소 도입구를 구비한 8 L 중합 반응기에 주입하고, 질소 기류하 70 °C에서 교반하면서, 액체 온도 80 내지 90 °C에서 3시간의 중합 반응을 행하였다.
- [0183] 얻어진 중합체 입자의 분산액을 여과, 세정, 건조함으로써, 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 (b-1)로서, 폴리(2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트)의 구형 유기 미립자 분체(평균 입경 100 μm)를 얻었다.
- [0184] <불소 수지 (C-1)>
- [0185] 상기한 방법으로 얻어진 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 (b-1)을 사용하고, 실린더 온도를 200 °C로 온도 조정된 40 mmφ 단축 압출기(오사카 세이끼 코우사꾸(주) 제조)를 사용하여, 스크류 회전수 75 rpm, 토출량 10 kg/시간으로 용융 혼련을 행하여, 스트랜드형으로 인취하고, 수조에서 냉각 후, 펠렛타이저를 이용하여 절단하여, 불소 수지의 수지 펠렛 (C-1)을 제조하였다.
- [0186] (제조예 2) 불소 수지 (C-2)
- [0187] 불소 수지로서, 얻어진 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 (b-1)을 사용하여, 실린더 온도 200 내지 240 °C, 스크류 회전수 125 rpm, 토출량 15 kg/시간으로 변경한 것 이외에는 제조예 1과 동일한 조작으로 불소 수지의 수지 펠렛 (C-2)를 제조하였다.
- [0188] (제조예 3) 아크릴계 수지 (A-1)
- [0189] <아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a1-1)>
- [0190] 교반기 부착 8 L 중합 장치에, 이하의 물질을 투입하였다.
- [0191] 탈이온수 200부
- [0192] 디옥틸술포숙신산나트륨 0.25부

- [0193] 소듐포름알데히드술폭시레이트 0.15부
- [0194] 에틸렌디아민사아세트산-2-나트륨 0.001부
- [0195] 황산제1철 0.00025부
- [0196] 중합기 내를 질소 가스로 충분히 치환하여 실질적으로 산소가 없는 상태로 한 후, 내온을 60 ℃로 하고, 하기 단량체 혼합물 (a1-1a) 30 중량부 및 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴로일옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸(오오쓰카 가가꾸(주) 제조, RUVA-93) 0.5부를 포함하는 혼합물을 10 중량부/시간의 비율로 연속적으로 첨가하고, 첨가 종료 후, 추가로 0.5시간 중합을 계속하여, 아크릴산에스테르계 가교 탄성체 입자(평균 입경 d=60 nm)를 얻었다. 중합 전환율은 99.5%였다.
- [0197] 단량체 혼합물 (a1-1a):
- [0198] · 비닐계 단량체 혼합물(아크릴산부틸 (BA) 90% 및 메타크릴산메틸(MMA) 10%)
100부
- [0199] · 알릴메타크릴레이트(AIMA) 1부
- [0200] · 쿠멘히드로퍼옥시드(CHP) 0.2부
- [0201] 그 후, 디옥틸술포숙신산나트륨 0.05 중량부를 투입한 후, 내온을 60 ℃로 하고, 비닐계 단량체 혼합물(BA 10% 및 MMA 90%) 100부, 3차도데실메르캅탄(t-DM) 0.5부 및 CHP 0.5부를 포함하는 단량체 혼합물 (a1-1b) 70부를 10부/시간의 비율로 연속적으로 첨가하고, 추가로 1시간 중합을 계속하여, 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a1-1)(평균 입경=180 μm)를 얻었다. 중합 전환율은 98.2%였다. 얻어진 라텍스를 염화칼슘으로 염석, 응고하고, 수세, 건조하여 수지 분말 (a1-1)을 얻었다.
- [0202] <메타크릴계 중합체 (a1-2)>
- [0203] 메타크릴계 중합체 (a1-2)로서, 메타크릴산메틸/아크릴산메틸 공중합체(스미토모 가가꾸(주) 제조, 스미펙스 LG, 비드상물)를 사용하였다.
- [0204] <아크릴계 수지 (A-1)>
- [0205] 상기한 바와 같이 얻어진 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a1-1) 70부 및 메타크릴계 중합체 (a1-2) 30부를 헨셀 믹서를 이용하여 혼합한 후, 실린더 온도를 200 ℃ 내지 260 ℃로 온도 조정한 40 mmφ 단축 압출기(오사까 세이끼 코우사꾸(주) 제조)를 사용하여, 스크류 회전수 90 rpm, 토출량 15 kg/시간으로 용융 혼련을 행하고, 스트랜드형으로 인취하여, 수조에서 냉각 후, 펠렛타이저를 이용하여 절단하여, 아크릴계 수지의 수지 펠렛 (A-1)을 제조하였다.
- [0206] (제조예 4) 불소 수지 (C-3)
- [0207] 불소 수지로서, 제조예 1에서 얻어진 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 (b-1) 80부와 제조예 2에서 얻어진 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 20부의 혼합물을 사용한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 조작으로, 불소 수지의 수지 펠렛 (C-3)을 제조하였다.
- [0208] (제조예 5) 아크릴계 수지 (A-2)
- [0209] <아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a2-1)>
- [0210] 교반기, 온도계, 질소 가스 도입관, 단량체 공급관, 환류 냉각기를 구비한 8리터 중합기에 이하의 물질을 투입하였다.
- [0211] 물(이온 교환수) 200부
- [0212] 나트륨포름알데히드술폭시레이트 0.15부
- [0213] 황산제1철·2수염 0.0015부
- [0214] 에틸렌디아민사아세트산-2-나트륨 0.006부
- [0215] 디옥틸술포숙신산나트륨 0.0015부
- [0216] 중합기 내를 질소 가스로 충분히 치환하여 실질적으로 산소가 없는 상태로 한 후, 내온을 60 ℃로 하고, 비닐계

단량체 혼합물(BA 84%, MMA 8% 및 스티렌(ST) 8%) 100부, AIMA 1부 및 CHP 0.1부를 포함하는 단량체 혼합물 (a2-1a) 50부를 15부/시간의 비율로 연속적으로 첨가하고, 첨가 종료 후, 추가로 1시간 중합을 계속하여, 아크릴산에스테르계 가교 탄성체 입자 (a2-1a)(평균 입경 d=210 nm)를 얻었다. 중합 전환율은 98.5%였다.

- [0217] 그 후, 디옥틸술포속신산나트륨 0.05부를 투입한 후, 내온을 60 °C로 하고, 비닐계 단량체 혼합물(MMA 90% 및 BA10%) 100부, t-DM 0.2부 및 CHP 0.1부를 포함하는 단량체 혼합물 (a2-1b) 50부를 10부/시간의 비율로 연속적으로 첨가하고, 추가로 1시간 중합을 계속하여, 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a2-1)(평균 입경=200 μm)을 얻었다. 중합 전환율은 99.0%였다. 얻어진 라텍스를 염화칼슘으로 염석, 응고하고, 수세, 건조하여 수지 분말 (a2-1)을 얻었다.
- [0218] <메타크릴계 중합체 (a2-2)>
- [0219] 메타크릴계 중합체 (a2-2)로서, 메타크릴산메틸/아크릴산메틸 공중합체(스미토모 가가꾸(주) 제조, 스미팩스 EX, 비드상물)을 사용하였다.
- [0220] <아크릴계 수지 (A-2)>
- [0221] 상기한 바와 같이 얻어진 아크릴계 탄성체 그래프트 공중합체 (a2-1) 25부 및 메타크릴계 중합체 (a2-2) 75부, 자외선 흡수제로서 티누빈 234(시바 재팬 제조) 1.0부를 헨셀 믹서를 이용하여 혼합한 후, 실린더 온도를 240 °C로 온도 조절한 것 이외에는 제조예 2와 동일하게 하여, 아크릴계 수지의 수지 펠렛 (A-2)를 제조하였다.
- [0222] (비교 제조예 1) 불소 수지 (C-4)
- [0223] 불소 수지로서, 폴리불화비닐리덴(솔베이(SOLVAY)사 제조, SOLEF-1008) 100부만을 이용하여, 실린더 온도를 260 °C로 변경한 것 이외에는 제조예 2와 동일한 방법으로, 불소 수지의 수지 펠렛 (C-4)를 제조하였다.
- [0224] (비교 제조예 2) 불소 수지 (C-5)
- [0225] 불소 수지로서, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(아사히 글래스(주) 제조, 폴온 ETFE AH-2000) 100부만을 이용한 것 이외에는 비교 제조예 2와 동일한 방법으로, 불소 수지의 수지 펠렛 (C-5)를 제조하였다.
- [0226] (제조예 6) 불소 수지 (C-6)
- [0227] 불소 수지로서, 제조예 1에서 얻어진 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 (b-1) 100부와 폴리불화비닐리덴 10부의 혼합물을 사용한 것 이외에는 제조예 3과 동일한 조작으로 불소 수지의 수지 펠렛 (C-6)을 제조하였다.
- [0228] (제조예 7) 불소 수지 (C-7)
- [0229] 불소 수지로서, 제조예 1에서 얻어진 불소 함유 알킬(메트)아크릴레이트 중합체 (b-1) 100부와 폴리불화비닐리덴 0.1부의 혼합물을 사용한 것 이외에는 제조예 1과 동일한 조작으로 불소 수지의 수지 펠렛 (C-7)을 제조하였다.
- [0230] <불소 수지 단층 필름의 제작 1>
- [0231] (실시에 1)
- [0232] 제조예 1에서 얻어진 불소 수지의 수지 펠렛 (C-1)을 T 다이 부착 40 mmφ 단축 압출기를 이용하여, 실린더 설정 온도 160 내지 220 °C에서 토출량 10 kg/hr로 용융 혼련하고, 다이스 온도 240 °C에서, 두께 125 μm의 단층 수지 필름을 얻었다.
- [0233] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0234] (실시에 2)
- [0235] 제조예 2에서 얻어진 불소 수지의 수지 펠렛 (C-2)를 사용하여, T 다이 부착 40 mmφ 단축 압출기의 실린더 설정 온도 180 내지 240 °C로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작으로, 두께 125 μm의 단층 수지 필름을 얻었다.
- [0236] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0237] 표 1에 나타내는 바와 같이, 비교예 1 및 2에 비교하여, 본 발명의 불소 수지 단층 필름은 내약품성, 내락트산성, 햇빛 그늘림 방지제에 대한 내오염성, 투명성 및 표면 경도의 균형이 우수함을 알 수 있었다.

- [0238] (비교예 1)
- [0239] 제조예 2에서 얻어진 아크릴계 수지의 수지 펠렛 (A-1)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작으로 아크릴계 수지 단층 필름을 얻었다.
- [0240] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0241] (비교예 2)
- [0242] 비교 제조예 1에서 얻어진 불소 수지의 수지 펠렛 (C-4)를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작으로 불소 수지 단층 필름을 얻었다.
- [0243] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0244] <불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름의 제작 1>
- [0245] (실시예 3)
- [0246] 제조예 3에서 얻어진 아크릴계 수지의 수지 펠렛 (A-1)을 베이스 수지로 하고, 제조예 2에서 얻어진 불소 수지의 수지 펠렛 (C-2)를 표면층 수지로 하여, 이하의 공압출 방법에 의해, 두께 125 μm (베이스 수지층 110 μm 및 표층 수지층 15 μm)의 적층 필름을 얻었다.
- [0247] 공압출에 이용하는 T 다이로서는 2중 2층 T 다이(피드 블록 방식)를 사용하였다. 아크릴계 수지 (A)층의 압출기로서는 40 mm ϕ 단축 압출기를 이용하여, 실린더 설정 온도 200 내지 260 $^{\circ}\text{C}$ 에서 토출량 5 내지 15 kg/hr로 용융 혼련하고, 한편, 불소 수지 (C)층의 압출기로서는 32 mm ϕ 단축 압출기를 이용하여, 실린더 설정 온도 180 내지 240 $^{\circ}\text{C}$ 에서 토출량 0.5 내지 3 kg/hr로 용융 혼련하고, 다이스 온도 240 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정된 상기 다이 중에 용융 수지를 투입하여, 적층 필름을 얻었다.
- [0248] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0249] (실시예 4)
- [0250] 표면층 수지를 제조예 4에서 얻어진 불소 수지의 수지 펠렛 (C-3)으로 변경한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 조작에 의해, 적층 필름을 얻었다.
- [0251] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0252] 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 필름은 투명성, 내약품성, 햇빛 그을림 방지제에 대한 내오염성, 내라트산성 및 표면 경도가 우수한 균형을 갖는 것을 알 수 있었다. 그 중에서도, 비교예 3과의 비교로부터, 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 필름이 투명성 및 표면 경도가 우수한 효과가 있는 것이 분명하다. 또한, 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 필름으로서의 비교예 1에 나타내는 아크릴계 수지 단층 필름의 우수한 내절곡균열성 및 내절곡백화성이 유지되는 것도 알 수 있었다.
- [0253] (실시예 5)
- [0254] 베이스 수지를 제조예 5에서 얻어진 아크릴계 수지의 수지 펠렛 (A-2)로 변경한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 조작에 의해, 적층 필름을 얻었다.
- [0255] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0256] 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름은 아크릴계 수지 (A)를 변경했다고 해도, 투명성, 표면 강도, 내약품성 및 내오염성이 우수함을 알 수 있었다.
- [0257] (비교예 3)
- [0258] 표면층 수지를 비교 제조예 1에서 얻어진 불소 수지의 수지 펠렛 (C-4)로 변경한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 조작에 의해, 적층 필름을 얻었다.
- [0259] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0260] (비교예 4)
- [0261] 표면층 수지를 비교 제조예 2에서 얻어진 불소 수지의 수지 펠렛 (C-5)로 변경한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 조작에 의해, 적층 필름을 얻었다.

[0262] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

구상 수치 (단위)	표출 수치 (C)	이크릴계 수치 (A-1)		이크릴계 수치 (A-2)		이크릴계 수치 (A-3)		이크릴계 수치 (A-4)		이크릴계 수치 (A-5)		이크릴계 수치 (A-6)		이크릴계 수치 (A-7)				
		이크릴계 수치 (A-1)	이크릴계 수치 (A-2)	이크릴계 수치 (A-3)	이크릴계 수치 (A-4)	이크릴계 수치 (A-5)	이크릴계 수치 (A-6)	이크릴계 수치 (A-7)	이크릴계 수치 (A-8)	이크릴계 수치 (A-9)	이크릴계 수치 (A-10)	이크릴계 수치 (A-11)	이크릴계 수치 (A-12)	이크릴계 수치 (A-13)	이크릴계 수치 (A-14)	이크릴계 수치 (A-15)		
필름 특성	투명성 (단위 %)	내막도		64°C, 2시간, 500g/cm ² 있음	74°C, 2시간, 500g/cm ² 있음	70°C, 24시간	90°C, 24시간	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
		내막도		64°C, 2시간, 500g/cm ² 있음	74°C, 2시간, 500g/cm ² 있음	70°C, 24시간	90°C, 24시간	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		표면 경도		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		내막도		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		투명성		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		내막도		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		투명성		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		내막도		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		투명성		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		내막도		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		투명성		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		내막도		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		투명성		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		내막도		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0263]

[0264] 표 1에 나타내는 바와 같이, 비교예 1의 불소 수치 필름에서는 햇볕 그늘림 방지체에 대한 내오염성이나 내라트 산성이 떨어지고, 비교예 2의 불소 수치 필름에서는 투명성 및 표면 경도가 떨어진다. 한편, 본 발명의 불소 수치 단층 필름은 내약품성, 내라트산성, 햇볕 그늘림 방지체에 대한 내오염성, 표면 경도 및 투명성이 우수한 것은 분명하다.

[0265] 또한, 비교예 3이나 4의 불소 수치 적층 아크릴계 수치 필름은 투명성 및 표면 경도가 떨어진다. 한편, 본 발명의 불소 수치 적층 아크릴계 수치 필름은 표면 경도 및 투명성이 우수함과 동시에, 내약품성, 내라트산성, 햇볕 그늘림 방지체에 대한 내오염성에도 우수한 것이 분명하다. 또한, 본 발명의 불소 수치 적층 아크릴계 수치 필름은 아크릴계 수치 단층 필름이 갖는 우수한 내절곡균열성, 내절곡백화성을 손상하지 않는다.

[0266] <불소 수치 단층 필름의 제작 2>

[0267] (실시예 6)

[0268] 제조예 6에서 얻어진 불소 수지의 수치 펠렛 (C-6)을 이용한 것 이외에는 실시예 2와 동일한 조작으로 불소 수치 단층 필름을 얻었다.

[0269] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 2에 나타내었다.

- [0270] 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 불소계 수지에 폴리불화비닐리덴이 첨가되면, 고온 조건하에서의 햇빛 그을림 방지제 내성 및 내열 노화성이 향상되고, 내열성이 올라가 있음을 알 수 있었다. 또한, 폴리불화비닐리덴의 첨가에도 불구하고, 우수한 투명성을 유지할 수 있음도 알 수 있었다.
- [0271] <불소 수지 적층 아크릴계 수지 필름의 제작 2>
- [0272] (실시예 7)
- [0273] 표면층 수지를 제조예 6에서 얻어진 불소 수지의 수지 펠렛 (C-6)으로 변경한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 조작에 의해, 적층 필름을 얻었다.
- [0274] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0275] 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 필름에서는 불소계 수지에 폴리불화비닐리덴을 첨가함에도 불구하고, 비교예 1의 아크릴계 수지 필름이 갖는 투명성을 유지할 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 본 발명의 불소 수지 적층 아크릴계 필름은 표면 경도, 내약품성, 내오염성 및 내열성의 균형에도 우수함을 알 수 있었다.
- [0276] (실시예 8)
- [0277] 표면층 수지를 제조예 7에서 얻어진 불소 수지 펠렛 (C-7)로 변경하여, 공압출에 이용하는 T 다이틀 2종 2층 T 다이(스택플레이트 방식)로 한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 조작에 의해, 적층 필름을 얻었다.
- [0278] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0279] 폴리불화비닐리덴의 함유량이 0.1부임에도 불구하고, 내열 노화성이 향상되는 것을 알 수 있었다.
- [0280] (실시예 9)
- [0281] 표면층 수지로서, 제조예 6에서 얻어진 불소 수지의 수지 펠렛 (C-6)을 사용하고, 적층 필름의 두께를 베이스 수지층 85 μm 및 표층 수지층 40 μm 로 변경한 것 이외에는 실시예 3과 동일한 조작에 의해, 적층 필름을 얻었다.
- [0282] 얻어진 필름에 관한 평가 결과를 표 2에 나타내었다.
- [0283] 표면층(불소 수지 필름층)의 두께에 의존하지 않고, 투명성이 유지되고, 표면 경도, 내약품성, 내오염성, 내열성의 균형이 우수함을 알 수 있었다.

표 2

구성 수치 (가)	아크릴계 수치 (A-1)		아크릴계 수치 조성물(A1-1)		투명성 / 담가(%)	내열 노화성	내열 노화성	투명성 / 담가(%)
	아크릴계 수치 (A-2)	아크릴계 수치 (B)	아크릴계 수치 조성물(A2-1)	아크릴계 수치 조성물(A2-2)				
베이스 수치층	아크릴계 수치 (A-1)	아크릴계 수치 (A-2)	아크릴계 수치 조성물(A1-1)	아크릴계 수치 조성물(A2-1)	0.5	0.7	0.7	0.7
		아크릴계 수치 (B)	아크릴계 수치 조성물(A1-1)	아크릴계 수치 조성물(A2-2)	0.5	0.7	0.7	0.7
표층 수치층	아크릴계 수치 (C)	아크릴계 수치 (B)	아크릴계 수치 조성물(A1-1)	아크릴계 수치 조성물(A2-1)	0.5	0.7	0.7	0.7
		아크릴계 수치 (B)	아크릴계 수치 조성물(A1-1)	아크릴계 수치 조성물(A2-2)	0.5	0.7	0.7	0.7
중 박 두께 (μm)					125	125	125	125
(C) 중 박 두께 (μm)					15	15	15	40
투명성 / 담가(%)					0.5	0.7	0.7	0.7
내열 노화성					0.5	0.7	0.7	0.7
햇빛 그늘림 방지제 내성					0.5	0.7	0.7	0.7
(시험법1)					54°C, 2시간, 500μm 증류수	0.5	0.7	0.7
					64°C, 2시간, 500μm 증류수	0.5	0.7	0.7
(시험법2)					74°C, 2시간, 500μm 증류수	0.5	0.7	0.7
					70°C, 24시간, 500μm 증류수	0.5	0.7	0.7
내라트산성					80°C, 24시간	0.5	0.7	0.7
					90°C, 24시간	0.5	0.7	0.7
내열곡균열성					0.5	0.7	0.7	0.7
내열곡균열성					0.5	0.7	0.7	0.7
내열곡백화성					0.5	0.7	0.7	0.7
표면 경도					F	F	F	F
생형성					0	0	0	0
(평가법1)					0	0	0	0
(평가법2)					0	0	0	0
내열 노화성					0.6	0.7	0.8	0.9
투명성 / 담가(%)					0.6	0.7	0.8	0.9

[0284]

[0285]

표 2에 나타내는 결과로부터, 본 발명의 불소 수지가 폴리불화비닐리덴을 함유하는 경우, 담가가 0.5 내지 0.7 %라는 우수한 투명성, 표면 경도 F를 유지하면서, 고온에서의 햇빛 그늘림 방지제 내성이 우수하고, 또한 내열 노화성에서 담가의 상승율이 감소되고, 내열성의 균형에도 우수함을 알 수 있었다. 따라서, 담가 1% 이하라는 높은 투명성, 표면 경도가 요구되는 차량 내외장 부재에도 본 발명의 불소 수치 적층 아크릴계 수치 필름을 적용할 수 있다.

[0286]

이상과 같이, 본 발명에 따른 불소 수치 적층 아크릴계 수치 필름은 우수한 투명성, 내열곡균열성, 내열곡백화성, 표면 경도 등의 아크릴계 수지가 갖는 우수한 특성을 유지하면서, 우수한 햇빛 그늘림 방지제 내성, 내라트산성의 내오염성도 갖는다. 또한, 본 발명의 불소 수치 (C)에 폴리불화비닐리덴을 함유시키면, 높은 투명성을 가지면서, 내열성을 향상시킬 수도 있다. 따라서, 본 발명의 불소 수치 적층 아크릴계 수치 필름은, 이들 특성에 대하여 엄격한 기준을 만족시키는 것이 요구되는 차량 내외장 부재로의 적용도 가능하다.