

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0060355
(43) 공개일자 2014년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/30 (2006.01) *B29C 45/14* (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01) *B29K 627/12* (2006.01)
B29K 633/00 (2006.01) *B29L 9/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7009356

(22) 출원일자(국제) 2012년09월12일
심사청구일자 2014년04월09일

(85) 번역문제출일자 2014년04월09일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/073371

(87) 국제공개번호 WO 2013/039119
국제공개일자 2013년03월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-198628 2011년09월12일 일본(JP)
JP-P-2011-240284 2011년11월01일 일본(JP)

(71) 출원인

미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고

(72) 발명자

사네후지, 고이찌로

일본 7390693 히로시마켄 오탁끼시 미유키쵸 20방
1고 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 츄오 기쥬쵸
쟁쥬쇼 내

고노카와, 유헤이

일본 7390693 히로시마켄 오탁끼시 미유키쵸 20방
1고 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 츄오 기쥬쵸
쟁쥬쇼 내

아베, 요시노리

일본 7390693 히로시마켄 오탁끼시 미유키쵸 20방
1고 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤 츄오 기쥬쵸
쟁쥬쇼 내

(74) 대리인

장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **적층 필름 및 적층 성형품**

(57) 요약

본 발명은 우수한 내약품성과 표면 경도를 구비하고, 가열 후에 있어서도 광택을 갖고, 헤이즈의 값이 작은 투명한 적층 필름, 및 그 필름을 이용한 적층 성형품을 제공한다. 불화비닐리덴계 수지(F)와 아크릴계 수지와 중합체 블렌드(X)의 층과, 아크릴계 수지 조성물(Y)의 층을 포함하는, 하기의 조건 (1) 내지 (3)을 만족하는 적층 필름. (1) 180℃까지 승온한 후, 자연 방냉에 의해 25℃까지 강온한 후의 헤이즈값이 2 이하이다. (2) 연필 경도가 HB 이상이다. (3) 상기 중합체 블렌드(X)의 시차 주사 열량계에 의해 측정되는 결정 용해열이 20 내지 40J/g이다. 상기 중합체 블렌드(X)는 불화비닐리덴계 수지(F)와 유리 전이 온도가 95 내지 120℃인 아크릴계 수지(A1)를 포함하는 것이 바람직하다.

특허청구의 범위

청구항 1

불화비닐리덴계 수지(F)와 아크릴계 수지와 중합체 블렌드(X)의 층과, 아크릴계 수지 조성물(Y)의 층을 포함하고, 하기의 조건 (1) 내지 (3)을 만족하는 적층 필름:

[(1) 180℃까지 승온한 후, 자연 방냉에 의해 25℃까지 강온한 후의 헤이즈값이 2 이하이다.

(2) 상기 중합체 블렌드(X) 층의 표면의 연필 경도가 HB 이상이다.

(3) 상기 중합체 블렌드(X)의 시차 주사 열량계에 의해 측정되는 결정 용해열이 20 내지 40J/g이다.].

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체 블렌드(X)가 불화비닐리덴계 수지(F)와 유리 전이 온도가 95 내지 120℃인 아크릴계 수지(A1)를 포함하는 중합체 블렌드이며, 불화비닐리덴계 수지(F)/아크릴계 수지(A1)의 함유비가 62 내지 78/38 내지 22(질량%)인 적층 필름.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 아크릴계 수지 조성물(Y)이 고무 함유 중합체(G)와, 메타크릴산알킬에스테르 단위를 50질량% 이상 함유하는 열가소성 중합체(A2)를 포함하는 적층 필름.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 고무 함유 중합체(G)가 하기 단량체 혼합물(c)을 중합하여 얻어지는 중합체(C)의 존재하에, 하기 단량체 혼합물(g)을 그래프트 중합하여 얻어지는 고무 함유 중합체인 적층 필름;

[단량체 혼합물(c):

(c1) 아크릴산알킬에스테르: 50 내지 99.9질량%,

(c2) 메타크릴산알킬에스테르: 0 내지 49.9질량%,

(c3) 중합성의 2중 결합을 1개 갖는 다른 단량체: 0 내지 20질량%, 및

(c4) 중합성의 2중 결합을 2개 이상 갖는 다관능성 단량체: 0.1 내지 10질량%.

단, 상기 단량체 혼합물(c)로부터 얻어지는 중합체의 유리 전이 온도는, 25℃ 미만이다.

단량체 혼합물(g):

(g1) 아크릴산알킬에스테르: 0 내지 20질량%,

(g2) 메타크릴산알킬에스테르: 51 내지 100질량%,

(g3) 중합성의 2중 결합을 1개 갖는 다른 단량체: 0 내지 49질량%].

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 불화비닐리덴계 수지(F) 중의 이중 결합의 비율이 10% 이하인 적층 필름.

청구항 6

제1항에 기재된 적층 필름이 기재에 적층된 적층 성형품.

청구항 7

제1항에 기재된 적층 필름을 제1 금형 내에서 진공 성형 또는 압공 성형하여 예비 성형체를 제조하고, 그 후, 제2 금형 내에서 기재가 되는 수지를 사출 성형하여 상기 예비 성형체와 상기 기재를 일체화하는 적층 성형품의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 투명한 적층 필름, 및 그 필름을 이용한 적층 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 저비용으로 성형품에 의장성을 부여하는 방법으로서, 인서트 성형법 또는 인몰드 성형법이 있다. 인서트 성형법은, 인쇄 등의 장식을 실시한 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지 등의 필름 또는 시트를, 미리 진공 성형 등에 의해서 3차원의 형상으로 성형하여, 불필요한 필름 또는 시트 부분을 제거한 후, 이 3차원 성형체를 사출 성형 금형 내에 옮겨, 기재가 되는 수지를 사출 성형함으로써, 상기 3차원 성형체와 기재를 일체화시켜 성형품을 얻는 방법이다. 한편, 인몰드 성형법은, 인쇄 등의 장식을 실시한 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지 등의 필름 또는 시트를 사출 성형 금형 내에 설치하여, 진공 성형을 실시한 후, 동일 금형 내에서 기재가 되는 수지를 사출 성형함으로써 필름 또는 시트와 기재를 일체화시켜 성형품을 얻는 방법이다.

[0003] 특허문헌 1은, 인서트 성형 및 인몰드 성형에 사용할 수 있는 표면 경도, 내열성이 우수하고, 또한 내성형 백화성이 우수한 아크릴 수지 필름으로서, 특정한 조성을 포함하는 고무 함유 중합체와, 특정한 조성을 포함하는 열가소성 중합체를 특정한 비율로 혼합하여 이루어지는 아크릴 수지 필름을 개시하고 있다. 그러나, 아크릴 수지 필름은 일반적으로 내약품성이 불충분하다.

[0004] 특허문헌 2는, 아크릴 수지 필름의 표층에 불화비닐리덴계 수지를 배치함으로써 내약품성을 높인 적층 필름을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-163003호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 (평)03-288640호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 2의 적층 필름은, 표층의 불화비닐리덴계 수지의 헤이즈값이 큰 점에서, 광택감이 요구되는 용도에 전개하는 것이 곤란한 경우가 있었다. 또한, 금형 내에서의 성형시 또는 기재와의 라미네이트시에 가열된 불화비닐리덴계 수지가 냉각될 때에 재결정을 일으키는 점에서, 불화비닐리덴계 수지의 결정 크기가 성장하여, 적층 필름의 광택감이 더욱 저하되는 경우도 있었다.

[0007] 본 발명의 목적은, 우수한 내약품성과 표면 경도를 구비하고, 가열 후에 있어서도 광택을 갖고, 헤이즈값이 작은 투명한 적층 필름, 및 그 필름을 이용한 적층 성형품을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 이하의 [1] 내지 [7] 이다.

[0009] [1] 불화비닐리덴계 수지(F)와 아크릴계 수지와의 중합체 블렌드(X)의 층과, 아크릴계 수지 조성물(Y)의 층을 포함하고, 하기의 조건 (1) 내지 (3)을 만족하는 적층 필름:

[0010] [(1) 180℃까지 승온한 후, 자연 방냉에 의해 25℃까지 강온한 후의 헤이즈값이 2 이하이다.

[0011] (2) 상기 중합체 블렌드(X)의 층의 표면의 연필 경도가 HB 이상이다.

[0012] (3) 상기 중합체 블렌드(X)의 시차 주사 열량계에 의해 측정되는 결정 용해열이 20 내지 40J/g이다.].

[0013] [2] 상기 중합체 블렌드(X)가, 불화비닐리덴계 수지(F)와 유리 전이 온도가 95 내지 120℃인 아크릴계 수지(A1)를 포함하는 중합체 블렌드이며, 불화비닐리덴계 수지(F)/아크릴계 수지(A1)의 함유비가 62 내지 78/38 내

지 22(질량%)인 상기 [1] 에 기재된 적층 필름.

[0014] [3] 상기 아크릴계 수지 조성물(Y)이 고무 함유 중합체(G)와, 메타크릴산알킬에스테르 단위를 50질량% 이상 함유하는 열가소성 중합체(A2)를 포함하는 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 적층 필름.

[0015] [4] 상기 고무 함유 중합체(G)가 하기 단량체 혼합물(c)을 중합하여 얻어지는 중합체(C)의 존재하에, 하기 단량체 혼합물(g)을 그래프트 중합하여 얻어지는 고무 함유 중합체인 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 적층 필름;

[0016] [단량체 혼합물(c):

[0017] (c1) 아크릴산알킬에스테르: 50 내지 99.9질량%,

[0018] (c2) 메타크릴산알킬에스테르: 0 내지 49.9질량%,

[0019] (c3) 중합성의 이중 결합을 1개 갖는 다른 단량체: 0 내지 20질량%, 및

[0020] (c4) 중합성의 이중 결합을 2개 이상 갖는 다관능성 단량체: 0.1 내지 10질량%.

[0021] 단, 상기 단량체 혼합물(c)로부터 얻어지는 중합체의 유리 전이 온도는, 25℃ 미만이다.

[0022] 단량체 혼합물(g):

[0023] (g1) 아크릴산알킬에스테르: 0 내지 20질량%,

[0024] (g2) 메타크릴산알킬에스테르: 51 내지 100질량%, 및

[0025] (g3) 중합성의 이중 결합을 1개 갖는 다른 단량체: 0 내지 49질량%.] .

[0026] [5] 상기 불화비닐리덴계 수지(F) 중의 이중 결합의 비율이 10% 이하인 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 적층 필름.

[0027] [6] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 적층 필름이 기재에 적층된 적층 성형품.

[0028] [7] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 적층 필름을 제1 금형 내에서 진공 성형 또는 압공 성형하여 예비 성형체를 제조하고, 그 후, 제2 금형 내에서 기재가 되는 수지를 사출 성형하여 상기 예비 성형체와 상기 기재를 일체화하는 적층 성형품의 제조 방법.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따르면, 우수한 내약품성과 표면 경도를 구비하고, 가열 후에 있어서도 광택을 갖고, 헤이즈값이 작은 투명한 적층 필름, 및 그 적층 필름을 이용한 적층 성형품을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명의 적층 필름 및 그의 제조 방법의 바람직한 형태에 대해서 설명한다. 또한, 본 발명에서, 필름이란, 두께가 0.01mm 내지 0.5mm 정도의 평판 재료이며, 시트상물로 호칭되는 것도 포함된다.

[0031] <적층 필름>

[0032] 본 발명의 적층 필름은, 불화비닐리덴계 수지(F)와 아크릴계 수지와와의 중합체 블렌드(X)의 층(이하, 「(X)층」 또는 「필름(X)」이라고 칭하는 경우가 있음)과, 아크릴계 수지 조성물(Y)의 층(이하, 「(Y)층」 또는 「필름(Y)」이라고 칭하는 경우가 있음)을 포함한다. 또한, 이 적층 필름은, (X)층과 (Y)층을 포함하는 2층 구성, 및 (Y)층의 양측에 (X)층이 존재하는 3층 구성으로 할 수 있다. 또한, 「중합체 블렌드」란, 복수종의 수지의 혼합물을 의미한다.

[0033] <중합체 블렌드(X)의 층>

[0034] 중합체 블렌드(X)는 불화비닐리덴계 수지(F)와 아크릴계 수지로 구성되어 있다. 불화비닐리덴계 수지(F)와 아크릴계 수지는 각각 1종 이상일 수도 있고 2종 이상일 수도 있다.

[0035] 중합체 블렌드(X)는 불화비닐리덴계 수지(F)(이하, 「수지(F)」라고 칭하는 경우가 있음)와, 유리 전이 온도가 95 내지 120℃인 아크릴계 수지(A1)(이하, 「수지(A1)」라고 칭하는 경우가 있음)와의 중합체 블렌드인 것이 바람직하다. 또한, 수지(F)와 수지(A1)와의 합계량을 100질량%로 했을 때에, 수지(F)를 62 내지 78 질량% 함유

하고, 수지(A1)를 38 내지 22질량% 함유하는 중합체 블렌드인 것이 바람직하다. 또한, 이 중합체 블렌드 중에는, 후술하는 배합제를 첨가할 수 있다.

[0036] 본 발명에서 수지의 유리 전이 온도는, DSC(시차 주사 열량계)에 의해서 측정할 수 있다. 「유리 전이 온도」는, JIS K7121,3.(2)에 기재된 방법에 준거하여 승온 스피드 10℃/분의 조건으로 승온을 행하여, 「보외 유리 전이 개시 온도」로서 측정되는 온도이다.

[0037] 중합체 블렌드(X) 중에 있어서의 수지(F)와 수지(A1)의 함유량은, 가스 크로마토그래피 질량 분석에 의해서 측정할 수 있다.

[0038] [불화비닐리덴계 수지(F)]

[0039] 본 발명에서 중합체 블렌드(X)의 일부를 구성할 수 있는 불화비닐리덴계 수지(F)는 불화비닐리덴 단위를 포함하는 수지일 수 있고, 예를 들면 불화비닐리덴 단위만으로 이루어지는 단독 중합체나, 불화비닐리덴 단위를 포함하는 공중합체를 사용할 수 있다. 수지(F)의 질량 평균 분자량은, 내약품성의 관점에서 10만 이상인 것이 바람직하고, 제막성의 관점에서 30만 이하인 것이 바람직하다.

[0040] 상기 공중합체 중의 불화비닐리덴 단위의 함유량은, 수지(F)와 수지(A1)와의 상용성의 관점에서 85질량% 이상인 것이 바람직하다. 수지(F)가 공중합체인 경우, 불화비닐리덴과 공중합시키는 공중합성 성분은, 수지 필름의 분야에서 공지된 재료로부터 적절하게 선택할 수 있지만, 예를 들면 헥사플루오로프로필렌 및 테트라플루오로에틸렌을 사용할 수 있다. 공중합성 성분은 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0041] 그러나, 수지(F)는 투명성 및 내열성이 우수한 필름(X)을 얻는 관점에서, 폴리불화비닐리덴인 것이 바람직하다.

[0042] 또한, 수지(F)는 높은 결정 용점을 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 수지(F)의 결정 용점은, 내열성의 관점에서 150℃ 이상인 것이 바람직하고, 160℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 결정 용점의 상한은, 내열성의 관점에서 폴리불화비닐리덴의 결정 용점과 같은 175℃ 정도인 것이 바람직하다. 또한, 「결정 용점」이란, JIS K7121,3.(2)에 기재된 방법에 준거하여 측정되는 「용해 피크 온도」를 의미한다.

[0043] 수지(F)는 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 또한 2종 이상을 병용할 수도 있다. 수지(F)로서는, 예를 들면 이하의 시판품을 들 수 있다. 아르케마(주) 제조의 상품명: Kynar720(불화비닐리덴의 함유율: 100질량%, 결정 용점: 169℃), Kynar710(불화비닐리덴의 함유율: 100질량%, 결정 용점: 169℃), (주)쿠레하 제조의 상품명: KFT#850(불화비닐리덴의 함유율: 100질량%, 결정 용점: 173℃), 솔베이 솔렉시스(주) 제조의 상품명: Solef1006(불화비닐리덴의 함유율: 100질량%, 결정 용점: 174℃), Solef1008(불화비닐리덴의 함유율: 100질량%, 결정 용점: 174℃) 등.

[0044] 불화비닐리덴계 수지(F)는 단량체의 결합 양식으로서, 머리-머리 결합(head to head), 꼬리-꼬리 결합(tail to tail), 머리-꼬리 결합(head to tail)의 3종의 결합 양식이 있고, 머리-머리 결합 및 꼬리-꼬리 결합은 「이중 결합」이라고 불린다. 필름(X)의 내약품성을 향상시키는 관점에서, 수지(F)에 있어서의 「이중 결합의 비율」은 10% 이하인 것이 바람직하다. 이중 결합의 비율을 낮게 하는 관점에서, 수지(F)는 현탁 중합에 의해 제조된 수지인 것이 바람직하다.

[0045] 「이중 결합의 비율」은, 수지(F)의 ¹⁹F-NMR 스펙트럼의 회전 피크에서 구할 수 있다. 구체적으로는, 수지(F) 40mg을 중수소디메틸포름아미드(D₇-DMF) 0.8ml에 용해하여, 실온하에서 ¹⁹F-NMR을 측정한다. 얻어진 ¹⁹F-NMR의 스펙트럼은, -91.5ppm, -92.0ppm, -94.7ppm, -113.5ppm, 및 -115.9ppm의 위치에 주요한 5개의 피크를 갖는다. 이들 피크 중, -113.5ppm 및 -115.9ppm의 피크가, 이중 결합에서 유래되는 피크로 동정된다. 따라서, 5개의 각 피크의 면적의 합계를 S_T, -113.5ppm의 면적을 S₁, -115.9ppm의 면적을 S₂로 하여, 이중 결합의 비율은, 다음 식에 의해 산출된다.

[0046] 이중 결합의 비율=[{(S₁+S₂)/2}/S_T]×100(%) .

[0047] 수지(F)는 필름(X)의 투명성을 손상시키지 않는 정도로, 무광택제를 포함할 수 있다. 무광택제로서는, 유기 및 무기의 무광택제를 사용 가능하다.

[0048] [아크릴계 수지(A1)]

[0049] 본 발명에서 중합체 블렌드(X)의 일부를 구성할 수 있는 아크릴계 수지(A1)는, 유리 전이 온도가 95 내지 120℃

이다. 유리 전이 온도(이하, 「T_g」라고 칭하는 경우가 있음)가 95℃ 이상인 점에서, 필름(X)의 표면 경도가 우수하다. 또한, 수지(A1)의 T_g가 120℃ 이하인 점에서 필름(X)의 성형성이 양호하다.

[0050] 수지(A1)의 질량 평균 분자량은, 필름(X)의 기계적 특성의 관점에서 3만 이상인 것이 바람직하고, 필름(X)의 성형성의 관점에서 20만 이하인 것이 바람직하다.

[0051] 또한, 수지(A1)는 아크릴산에스테르 및 메타크릴산에스테르의 한쪽 또는 양쪽의 단량체로부터 얻어지는 중합체일 수 있고, 메타크릴산에스테르 단위를 70질량% 이상 포함하는 중합체인 것이 바람직하다. 또한, 이들 에스테르와 공중합 가능한 단량체 단위(예를 들면 아크릴산 단위 등)를 포함할 수도 있다.

[0052] 이 중에서도, 표면 경도가 높은 필름(X)을 얻는 관점에서, 수지(A1)의 원료가 되는 단량체로서는, 그의 단독 중합체의 유리 전이 온도가 95℃ 이상인, 메타크릴산알킬에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 이 요건을 만족시키는 메타크릴산알킬에스테르로서는, 예를 들면 메타크릴산메틸(MMA), 메타크릴산t-부틸, 메타크릴산t-부틸시클로헥실, 메타크릴산이소보르닐 등을 들 수 있다. 또한, 메타크릴산알킬에스테르 중의 알킬기는 분지쇄상일 수도 있고, 직쇄상일 수도 있다. 또한, 메타크릴산알킬에스테르의 알킬기의 탄소수는, 필름(X)의 내열성의 관점에서 4 이하인 것이 바람직하다.

[0053] 이와 같이, 수지(A1)는 메타크릴산알킬에스테르로부터 얻어지는 단독 중합체일 수도 있고, 메타크릴산알킬에스테르와, 이 에스테르와 공중합 가능한 단량체(예를 들면, 메타크릴산이나 스티렌 등)에서 얻어지는 공중합체일 수도 있다. 수지(A1) 중의 메타크릴산알킬에스테르 단위의 함유량은, 필름(X)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 필름(X)의 내열 분해성의 관점에서 99질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0054] 또한 수지(A1)와 수지(F)와의 상용성의 관점에서, 수지(A1) 중의 아크릴산알킬에스테르 단위 및 메타크릴산알킬에스테르 단위의 합계 함유량은 80질량% 이상인 것이 바람직하다. 수지(A1)는 필름(X)의 투명성을 손상시키지 않는 정도로, 후술하는 고무 함유 중합체(G)를 포함할 수도 있다.

[0055] [배합제]

[0056] 본 발명의 적층 필름에 이용되는 중합체 블렌드(X)에는 필요에 따라서, 수지 필름의 분야에서 이용되는 일반적인 배합제를 첨가할 수 있다. 이 배합제로서는, 예를 들면 안정제, 산화 방지제, 윤활제, 가공 보조제, 가소제, 내충격제, 발포제, 충전제, 향균제, 곰팡이 방지제, 이형제, 대전 방지제, 착색제, 자외선 흡수제, 광안정제, 난연제 등을 들 수 있다.

[0057] 산화 방지제로서는, 예를 들면 페놀계, 황계, 인계 등의 산화 방지제를 사용할 수 있다. 열 안정제로서는, 예를 들면 힌더드 페놀계, 황계, 히드라진계 등의 열 안정제를 사용할 수 있다. 가소제로서는, 중합체 블렌드(X)를 구성하는 수지의 종류에도 의존하는데, 예를 들면 프탈산에스테르계, 인산에스테르계, 지방산에스테르계, 지방족 이염기산에스테르계, 옥시벤조산에스테르계, 에폭시계, 폴리에스테르계 등의 가소제를 사용할 수 있다. 윤활제로서는, 예를 들면 지방산에스테르계, 지방산계, 금속 비누계, 지방산아미드계, 고급 알코올계, 파라핀계 등의 윤활제를 사용할 수 있다. 대전 방지제로서는, 예를 들면 양이온계, 음이온계, 비이온계, 양성 이온계 등의 대전 방지제를 사용할 수 있다. 난연제로서는, 예를 들면 브롬계, 인계, 염소계, 질소계, 알루미늄계, 안티몬계, 마그네슘계, 붕소계, 지르코늄계 등의 난연제를 사용할 수 있다. 충전제로서는, 예를 들면 탄산칼슘, 황산바륨, 활석, 납석, 카올린 등을 사용할 수 있다. 이들 배합제는 각각, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0058] 수지(F) 및 수지(A)를 얻을 때의 중합 방법은, 특별히 한정되지 않으며, 유화 중합이나 현탁 중합 등의 공지된 방법을 채용할 수 있다.

[0059] 중합체 블렌드(X) 중에 있어서의 수지(F)의 함유량(수지(F) 및 수지(A1)의 합계를 100질량%로 함)은 수지(F)의 이종 결합의 비율이 10%보다 많은 것을 이용하는 경우에는, 72 내지 78질량%가 바람직하다. 이 함유량은, 필름(X)의 내약품성의 관점에서 73질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 필름(X)의 투명성의 관점에서 77질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한 수지(F)로서, 이종 결합의 비율이 10% 이하의 것을 이용하는 경우에는, 중합체 블렌드(X) 중에 있어서의 수지(F)의 함유량은 62 내지 72질량%인 것이 바람직하다.

[0060] 또한, (X)층 중에 있어서의 수지(F) 및 수지(A1)의 합계 함유량은 90 내지 100질량%인 것이 바람직하다. 상기 배합제의 함유량은 0 내지 10질량%인 것이 바람직하다.

[0061] <적층 필름의 특성>

- [0062] 본 발명의 적층 필름은, 하기의 조건 (1) 내지 (3)을 만족하는 필름이다.
- [0063] (1) 180℃까지 승온한 후, 자연 방냉에 의해 25℃까지 강온한 후의 적층 필름의 헤이즈값이 2 이하이다.
- [0064] (2) 중합체 블렌드(X)의 층의 표면의 연필 경도가 HB 이상이다.
- [0065] (3) 중합체 블렌드(X)의 시차 주사 열량계에 의해 측정되는 결정 용해열이 20 내지 40J/g이다.
- [0066] 또한, 헤이즈값, 연필 경도 및 결정 용해열은, 이하의 방법으로 측정된다.
- [0067] (1) 헤이즈값: JIS K 7136에 규정된 방법에 의해 측정되는 헤이즈값이다. 온도 25℃에서의 적층 필름을, 그의 온도가 180℃가 될 때까지 10 내지 15초간 가열한 후, 25℃까지 자연 방냉한다. 그의 적층 필름에 대해서 헤이즈값이, 적분구를 이용한 장치에서 측정된다. 광원은 D65이다. 본 발명에서 측정 장치로서, 헤이즈·투과·반사율계 HR-100(상품명, (주)무라카미 시끼사이 겐큐쇼 제조)이 이용된다.
- [0068] (2) 연필 경도: JIS K 5600-5-4에 규정의 방법에 의해, 적층 필름의 중합체 블렌드(X)의 층의 표면에 대하여 각도: 45도, 압력: 750g중의 조건으로 연필을 압박하여 측정되는 표면 경도이다.
- [0069] (3) 결정 용해열: JIS K7121,3.(2)에 기재된 방법에 준거한 방법에 의해 측정되는 값이다. 중합체 블렌드(X)를 승온 스피드 10℃/분의 조건으로 승온하여, 용해 피크 온도를 측정한다. 또한, 용해 피크의 면적에서 흡열량을 구하여, 이것을 결정 용해열로 한다. 본 발명에서는, 측정 장치로서, 시차 주사 열량계((주)페르킨 엘마 제조, 상품명 Diamond DSC)가 이용된다. 다른 조건은, 시험편의 질량: 10mg, 질소 가스 압력: 0.14MPa, 표준 물질: 인듐이다.
- [0070] 적층 필름은, 상기 헤이즈값이 2 이하인 점에서, 높은 광택을 갖고 있다. 헤이즈값을 2 이하로 하기 위해서는, 중합체 블렌드(X)의 결정성을 내릴 수 있다. 중합체 블렌드(X)의 결정성을 내리는 방법으로서, 불화비닐리덴계 수지(F)의 결정성을 내리는 방법이나, 불화비닐리덴계 수지(F) 및 아크릴계 수지(A1)의 합계 질량에 대한 불화비닐리덴계 수지(F)의 질량의 비율을 78 질량% 이하로 하는 방법을 들 수 있다. 헤이즈값은, 적층 필름의 투명성의 관점에서, 1.0 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.8 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.6 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0071] 적층 필름은 (X)층의 표면의 연필 경도가 HB 이상인 점에서, 우수한 표면 경도를 구비하고 있다. 연필 경도를 HB 이상으로 하기 위해서는, 불화비닐리덴계 수지(F) 및 아크릴계 수지(A1)의 합계 질량에 대한 아크릴계 수지(A1)의 질량의 비율을 15질량% 이상으로 하는 방법이나, 아크릴계 수지(A1)의 유리 전이 온도를 95 내지 120℃로 하는 방법을 들 수 있다.
- [0072] 적층 필름은, 중합체 블렌드(X)의 결정 용해열이 20 내지 40J/g인 점에서, 우수한 내약품성을 구비하고 있다. 결정 용해열이 20J/g 이상인 점에서, 적층 필름의 제조시에 있어 냉각 물에 적층 필름이 접부되는 일이 없이 용이하게 제조할 수 있고, 또한 적층 필름의 반송시에, 찰상이나 블록킹이 발생하는 것을 용이하게 막을 수 있다. 결정 용해열을 20 내지 40J/g로 하기 위해서는, 원료로서 이용되는 불화비닐리덴계 수지(F)의 이종 결합의 비율이 10%를 초과하고 있는 경우에는, 중합체 블렌드(X) 중에 있어서의 불화비닐리덴계 수지(F)의 비율을 72질량%를 초과하고 78질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 이 이종 결합의 비율이 10% 이하인 경우에는, 중합체 블렌드(X) 중에 있어서의 불화비닐리덴계 수지(F)의 비율을 62 내지 72질량%로 하는 것이 바람직하다. 결정 용해열은 20J/g 이상, 30J/g 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0073] 적층 필름에 있어서는, 두께가 얇은 필름 쪽이 투명성이 높은 것이 얻어지기 쉽고, 두꺼운 필름 쪽이 기계적 강도가 높은 것이 얻어지기 쉽다. 그 때문에, 적층 필름의 두께는 25 내지 150 μ m인 것이 바람직하다.
- [0074] 적층 필름의 (X)층과 (Y)층의 두께의 비 「(X)층/(Y)층」은 1/25 내지 1/4인 것이 바람직하다. 이 두께의 비가 1/25 이상인 경우, 필름 표면의 거칠음에 의해 외관이 열화하는 것을 용이하게 막을 수 있다. 또한, 이 두께 비가 1/4 이하인 경우, 필름 표면은 우수한 광택을 갖는다. 이 두께의 비는, 더욱 바람직하게는 1/25 내지 1/9이다.
- [0075] <아크릴계 수지 조성물(Y)의 층>
- [0076] 본 발명의 적층 필름은, 아크릴계 수지 조성물(Y)의 층을 갖는다. 아크릴계 수지 조성물(Y)이란, 아크릴산에스테르 단위 및 메타크릴산에스테르 단위의 적어도 한쪽을 갖는 (공)중합체를 포함하는 수지 조성물을 의미한다. 또한, 필름(Y)의 성형성의 관점에서, 아크릴계 수지 조성물(Y)은 후술하는 고무 함유 중합체(G)(이하, 「중합체(G)」라고 칭하는 경우가 있음)와, 후술하는 열가소성 중합체(A2)(이하, 「중합체(A2)」라고 칭하는 경우가 있

음)를 포함하는 조성물인 것이 바람직하다.

- [0077] 아크릴계 수지 조성물(Y)이 중합체(G)와 중합체(A2)를 포함하는 경우, 필름(Y)의 성형성의 관점에서, 양 중합체의 합계 100질량% 중에 있어서, 중합체(G)가 1 내지 99질량%이고, 중합체(A2)가 99 내지 1질량%인 것이 바람직하다. 또한, 필름(Y)의 내성형 백화성의 관점에서, 양 중합체의 합계 100질량% 중의 중합체(G)의 함유량은, 보다 바람직하게는 50질량% 이상, 특히 바람직하게는 70질량% 이상이다. 같은 관점에서, 양 중합체의 합계 100질량% 중의 중합체(A2)의 함유량은, 보다 바람직하게는 50질량% 이하, 특히 바람직하게는 30질량% 이하이다.
- [0078] 또한, 중합체 블렌드(X)와 같이, 아크릴계 수지 조성물(Y)은 중합체(G) 및 중합체(A2)와 함께 상기 배합제를 함유할 수 있다.
- [0079] 아크릴계 수지 조성물(Y)의 겔 함유율은, 필름(Y)의 내성형 백화성 및 제막성의 관점에서, 10질량% 이상, 80질량% 이하인 것이 바람직하다. 겔 함유율은, 보다 바람직하게는 20질량% 이상, 특히 바람직하게는 40질량% 이상이다. 또한 겔 함유율은, 보다 바람직하게는 75질량% 이하, 특히 바람직하게는 70질량% 이하이다.
- [0080] 본 발명에서, 「겔 함유율」이란, 소정 질량 $w_1(g)$ 의 시료(예를 들면, 수지 조성물(Y))를 아세톤 중 환류하에서 6시간 추출 처리하고, 이 처리액을 원심 분리(14000rpm, 30분간)에 의해 분별하여, 용액을 기울여 따르기로 제거하고, 아세톤 불용분을 회수하여 건조 후(50℃, 24시간), 그 아세톤 불용분의 질량 $w_2(g)$ 를 측정하여, 하기 식으로 산출되는 값이다.
- [0081] 겔 함유율(질량%) = $w_2/w_1 \times 100$.
- [0082] [고무 함유 중합체(G)]
- [0083] 본 발명에서 아크릴계 수지 조성물(Y)의 일부를 구성할 수 있는 고무 함유 중합체(G)란, 후술하는 단관능성 단량체 및 다관능성 단량체를 중합하여 얻어지는 3차원 메쉬 구조를 포함하는 중합체를 의미한다.
- [0084] 중합체(G)의 겔 함유율은, 필름(Y)의 내성형 백화성의 관점에서, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 필름(Y)의 내성형 백화성의 관점에서는, 겔 함유율은 클수록 유리하지만, 필름(Y)의 성형성의 관점에서는, 어느 양 이상의 프리 중합체의 존재가 요구되기 때문에, 겔 함유율은 80질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0085] 중합체(G)의 질량 평균 분자량은, 필름(Y)의 기계적 특성의 관점에서 3만 이상인 것이 바람직하고, 필름(Y)의 성형성의 관점에서 20만 이하인 것이 바람직하다.
- [0086] 중합체(G)의 질량 평균 입경은, 필름(Y)의 기계적 특성의 관점에서 $0.03\mu m$ 이상인 것이 바람직하다. 이 평균 입경은, 필름(Y)의 내성형 백화성, 투명성, 및 인서트 성형 또는 인몰드 성형에 있어서의 가열시의 투명성 유지의 관점에서 $0.3\mu m$ 이하인 것이 바람직하고, $0.15\mu m$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $0.13\mu m$ 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 이 평균 입경은, 필름(Y)의 기계적 특성의 관점에서, 보다 바람직하게는 $0.07\mu m$ 이상이고, 특히 바람직하게는 $0.09\mu m$ 이상이다. 「질량 평균 입경」은, 오스카 덴시(주) 제조의 광 산란 광도계 DLS-700(상품명)을 이용한 동적 광 산란법에 의해 측정할 수 있다.
- [0087] 필름(Y)의 내성형 백화성의 관점에서, 중합체(G)는 하기 단량체 혼합물(c)을 중합시켜 얻어지는 중합체(C)의 존재하에, 하기 단량체 혼합물(g)을 그래프트 중합시켜 얻어지는 고무 함유 중합체인 것이 바람직하다. 또한, 하기 단량체 혼합물(c)을 중합시키고, 추가로 하기 단량체 혼합물(i)을 중합시켜 얻어지는 중합체(C)의 존재하에, 하기 단량체 혼합물(g)을 그래프트 중합시켜 얻어지는 고무 함유 중합체인 것도, 마찬가지로 바람직하다.
- [0088] 단량체 혼합물(c)은 이하의 단량체(c1), 단량체(c2), 단량체(c3) 및 다관능성 단량체(c4)의 혼합물이다.
- [0089] (c1) 아크릴산알킬에스테르: 50 내지 99.9질량%,
- [0090] (c2) 메타크릴산알킬에스테르: 0 내지 49.9질량%,
- [0091] (c3) 중합성의 이중 결합을 1개 갖는 다른 단량체: 0 내지 20질량%, 및
- [0092] (c4) 중합성의 이중 결합을 2개 이상 갖는 다관능성 단량체: 0.1 내지 10질량%.
- [0093] 단, 상기 단량체 혼합물(c)로부터 얻어지는 중합체의 유리 전이 온도는, 25℃ 미만이다.

- [0094] 단량체 혼합물(i)은 이하의 단량체(i1), 단량체(i2), 단량체(i3) 및 다관능성 단량체(i4)의 혼합물이다.
- [0095] (i1) 아크릴산알킬에스테르: 9.9질량% 이상 90질량% 이하,
- [0096] (i2) 메타크릴산알킬에스테르: 9.9질량% 이상 90질량% 이하,
- [0097] (i3) 중합성의 이중 결합을 1개 갖는 다른 단량체: 0질량% 이상 20질량% 이하,
- [0098] (i4) 중합성의 이중 결합을 2개 이상 갖는 다관능성 단량체: 0.1질량% 이상 10질량% 이하.
- [0099] 단, 상기 단량체 혼합물(i)로부터 얻어지는 중합체의 유리 전이 온도는, 25℃ 이상 100℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0100] 단량체 혼합물(g)은 이하의 단량체(g1), 단량체(g2) 및 단량체(g3)의 혼합물이다.
- [0101] (g1) 아크릴산알킬에스테르: 0 내지 20질량%,
- [0102] (g2) 메타크릴산알킬에스테르: 51 내지 100질량%,
- [0103] (g3) 중합성의 이중 결합을 1개 갖는 다른 단량체: 0 내지 49질량%.
- [0104] [단량체 혼합물(c)]
- [0105] 단량체(c1) 중의 알킬기는 직쇄상일 수도 있고, 분지쇄상일 수도 있다. 또한, 이 알킬기의 탄소수는, 중합체(G)의 내열성의 관점에서 1 내지 8인 것이 바람직하고, 4 이하인 것이 보다 바람직하다. 단량체(c1)의 구체예로서는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산n-옥틸 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서, 중합체(G)의 내성형 백화성 및 내충격성의 관점에서 아크릴산n-부틸이 바람직하다.
- [0106] 임의 성분으로서 사용되는 단량체(c2) 중의 알킬기는, 직쇄상일 수도 있고, 분지쇄상일 수도 있다. 또한, 이 알킬기의 탄소수는, 중합체(G)의 내열성의 관점에서 4 이하인 것이 바람직하다. 단량체(c2)의 구체예로서는, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산n-부틸 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서 메타크릴산메틸이 바람직하다.
- [0107] 임의 성분으로서 사용되는 단량체(c3)는 단량체(c1) 및 단량체(c2) 이외의 중합성의 이중 결합을 1개 갖는 단량체이다. 이 단량체(c3)로서, 구체적으로는, 예를 들면 저급 알콕시아크릴레이트, 시아노에틸아크릴레이트, 아크릴아미드, 아크릴산, 메타크릴산 등의 (메트)아크릴계 단량체; 스티렌, 알킬 치환 스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴; 무수 말레산, 무수 이타콘산 등의 불포화 디카르복실산 무수물; N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0108] 다관능성 단량체(c4)로서는, 「중합 반응성이 같은 이중 결합」을 2개 이상 갖는 다관능성 단량체(c4₁) 및 「중합 반응성이 다른 이중 결합」을 2개 이상 갖는 다관능성 단량체(c4₂)를 들 수 있다.
- [0109] 전자의 다관능성 단량체(c4₁)로서는, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트 등의 알킬렌글리콜디메타크릴레이트가 바람직하다. 또한, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠 등의 폴리비닐벤젠 등도 사용 가능하다. 그 밖에, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트 등도 유효하다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서, 필름(Y)의 내성형 백화성의 관점에서 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트가 바람직하다.
- [0110] 후자의 다관능성 단량체(c4₂)는, 이른바 그래프트 교차제라고 불리는 단량체이다. 그의 구체예로서는, 공중합성의 α, β-불포화카르복실산 또는 디카르복실산의 알릴에스테르, 메탈릴에스테르 또는 크로틸에스테르 등을 들 수 있다. 그래프트 교차제로서 이들 화합물을 이용한 경우, 통상 그의 에스테르의 공액 불포화 결합이 알릴기, 메탈릴기 또는 크로틸기보다 훨씬 빠르게 반응하여 화학 결합을 형성한다. 특히, 필름(Y)의 내성형 백화성의 관점에서 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 또는 푸마르산의 알릴에스테르가 바람직하다. 이들 중에서, 메타크릴산알릴에스테르가 우수한 효과를 발휘하여 바람직하다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0111] 단량체 혼합물(c) 중에는, 상기한 각 단량체 이외에 연쇄 이동제를 함유시킬 수도 있다. 또한, 연쇄 이동제는,

통상의 라디칼 중합에 이용되는 것 중에서 적절하게 선택할 수 있다. 구체예로서는, 탄소수 2 내지 20의 알킬 머캡탄, 머캡토산류, 티오페놀, 사염화탄소 등을 들 수 있다. 연쇄 이동제의 사용량은, 특별히 한정되지 않지만, 단량체 혼합물(c) 100질량부에 대하여 0 내지 5질량부인 것이 바람직하다.

[0112] 단량체 혼합물(c) 중의 단량체(c1)의 함유량은, 필름(Y)의 내성형 백화성 및 내충격성의 관점에서 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서 99.9질량% 이하인 것이 바람직하다. 필름(Y)의 내성형 백화성의 관점에서, 55질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 그의 상한은, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서, 79.9질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 69.9질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0113] 단량체 혼합물(c) 중의 단량체(c2)의 함유량은, 0 내지 49.9질량%인 것이 바람직하다. 단량체(c2)를 49.9질량% 이하 함유함으로써, 필름(Y)의 내성형 백화성을 용이하게 향상시킬 수 있다. 또한, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서, 단량체 혼합물(c) 중의 단량체(c2)의 함유량은 20질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 필름(Y)의 내성형 백화성의 관점에서 44.9질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 39.9질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0114] 단량체 혼합물(c) 중의 단량체(c3)의 함유량은, 0 내지 20질량%인 것이 바람직하다. 단량체(c3)를 20질량% 이하 함유함으로써, 고무 함유 중합체(G)와 열가소성 중합체(A2)와의 굴절률차를 감소하고, 필름(Y)의 투명성을 용이하게 향상시킬 수 있다. 또한, 필름(Y)의 투명성의 관점에서 단량체 혼합물(c) 중의 단량체(c3)의 함유량은 0.1질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 필름(Y)의 내성형 백화성 및 내충격성의 관점에서 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0115] 단량체 혼합물(c) 중의 다관능성 단량체(c4)의 함유량은, 0.1 내지 10질량%인 것이 바람직하다. 다관능성 단량체(c4)의 함유량을 10질량% 이하로 함으로써, 필름(Y)의 내성형 백화성을 용이하게 향상시킬 수 있다. 또한, 필름(Y)의 내성형 백화성의 관점에서, 0.1질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 3질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 필름(Y)에 충분한 유연성 및 강인성을 부여하는 관점에서, 그의 상한은 6질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0116] 또한, 중합체(C)의 존재하에, 단량체 혼합물(g)을 그래프트 중합시키기 위해서는, 다관능성 단량체(c4)로서, 적어도 그래프트 교차제가 함유되어 있는 것이 바람직하다. 단량체 혼합물(c) 중의 그래프트 교차제의 함유량은 0.1질량% 이상인 것이 바람직하다. 그래프트 교차제의 함유량을 0.1질량% 이상으로 함으로써, 필름(Y)의 내성형 백화성이 양호해지고, 필름(Y)은 그의 투명성 등의 광학적 물성을 저하시키지 않고서 용이하게 성형할 수 있다. 이 함유량은, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상이다. 또한, 그래프트 교차제의 함유량을 10질량% 이하로 함으로써, 필름(Y)에 충분한 유연성 및 강인성을 부여할 수 있다. 이 함유량은, 보다 바람직하게는 6질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 5질량% 이하이다.

[0117] 상술한 단량체 혼합물(c)로부터 얻어지는 중합체(G)의 Tg는, 필름(Y)의 내성형 백화성 및 내충격성의 관점에서, 25℃ 미만인 것이 바람직하다. 또한, 10℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 0℃ 이하인 것이 특히 바람직하다. Tg가 10℃ 이하이면, 중합체(G)와 중합체(A2)로부터 얻어지는 필름(Y)은 우수한 내충격성을 용이하게 발현할 수 있다. 또한, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서, 이 중합체(G)의 Tg는 -60℃ 이상인 것이 바람직하고, -50℃ 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0118] 단량체 혼합물(c)의 사용량은, 단량체 혼합물(c)과 단량체 혼합물(g)의 합계량(100질량%) 중, 또는 단량체 혼합물(c), 단량체 혼합물(g) 및 단량체 혼합물(i)의 합계량(100질량%) 중, 15 내지 50질량%인 것이 바람직하다. 단량체 혼합물(c)의 사용량을 15질량% 이상으로 함으로써, 필름(Y)에 내성형 백화성을 용이하게 부여할 수 있고, 제막성과, 인서트 성형 및/또는 인몰드 성형에 필요한 인성을, 용이하게 양립시킬 수 있다. 또한, 단량체 혼합물(c)의 사용량을 50질량% 이하로 함으로써, 차량용 부재의 적층체로서 필요한 표면 경도 및 내열성을 겸비한 적층 필름이 용이하게 얻어진다. 단량체 혼합물(c)의 사용량은, 보다 바람직하게는 25질량% 이상, 35질량% 이하이다.

[0119] 단량체 혼합물(c)을 중합할 때, 단량체 혼합물(c)을 중합 용기 내에 일괄로 첨가하여 중합할 수도 있고, 2단계 이상으로 나누어 첨가하여 중합할 수도 있다. 필름(Y)의 내성형 백화성 및 내충격성의 관점에서, 2단계 이상으로 나누어 중합하는 것이 바람직하다. 2단계 이상으로 나누어 중합하는 경우, 각 중합 단계에서의 단량체 혼합물(c) 중의 각 단량체의 구성비는, 각각 동일할 수도 있고, 다를 수도 있다. 그러나, 필름(Y)의 내성형 백화성 및 내충격성의 관점에서, 각 중합 단계에서의 각 단량체의 구성비는 다른 것이 바람직하다.

- [0120] 단량체 혼합물(c)을 2단계 이상으로 나누어 중합하는 경우, 필름(Y)의 내성형 백화성, 내충격성, 내열성 및 표면 경도의 관점에서, 1단계째에 사용하는 단량체 혼합물(c₁)만으로 얻어지는 중합체의 Tg는, 2단계째에 사용하는 단량체 혼합물(c₂)만으로 얻어지는 중합체의 Tg보다도 낮은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 1단계째에 사용하는 단량체 혼합물(c₁)만으로 얻어지는 중합체의 Tg는, 필름(Y)의 내성형 백화성 및 내충격성의 관점에서, -30℃ 미만인 것이 바람직하고, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서, -60℃ 이상인 것이 바람직하다. 또한, 2단계째에 사용하는 단량체 혼합물(c₂)만으로 얻어지는 중합체의 Tg는, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서, -15℃ 이상, 10℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0121] 단량체 혼합물(c)을 2단계에서 중합하는 경우, 필름(Y)의 내성형 백화성 및 내충격성의 관점에서, 1단계째에 사용하는 단량체 혼합물(c₁)의 사용량은, 1질량% 이상, 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 2단계째에 사용하는 단량체 혼합물(c₂)의 사용량은, 80질량% 이상, 99질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0122] 또한, 본 발명에서는, 「미소한 중입자」의 존재하에 단량체 혼합물(c)의 중합을 행할 수도 있다. 이 미소한 중입자는, 예를 들면 메타크릴산에스테르를 40질량% 이상 포함하는 단량체 혼합물을 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 이 경우, 고무 함유 중합체(G) 100질량% 중에 있어서의 「미소한 중입자」의 함유량은 10질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0123] 본 발명에서는, 상기 단량체 혼합물(c)을 중합함으로써 중합체(C)가 얻어지고, 이 중합체(C)에 대하여 단량체 혼합물(g)을 그래프트 중합함으로써 고무 함유 중합체(G)를 얻을 수 있다. 단, 필요에 따라서, 단량체 혼합물(c)을 중합하고, 그것에 계속해서 단량체 혼합물(i)을 중합함으로써 얻어지는 중합체를 중합체(C)로서 이용하고, 이 중합체(C)에 대하여 단량체 혼합물(g)을 그래프트 중합함으로써 고무 함유 중합체(G)를 얻을 수도 있다.
- [0124] [단량체 혼합물(i)]
- [0125] 단량체 혼합물(i)을 구성하는 단량체(i1), 단량체(i2), 단량체(i3) 및 다관능성 단량체(i4)로서는, 각각 상술한 단량체(c1), 단량체(c2), 단량체(c3) 및 다관능성 단량체(c4)와 동일한 단량체를 사용할 수 있다. 또한, 단량체(i1)로서 사용되는 단량체와, 단량체(c1)로서 사용되는 단량체는 동일한 화합물일 수도 있고 다른 화합물일 수도 있다. 이러한 관계는, 단량체(i2) 및 단량체(c2)로서 사용되는 화합물 사이, 단량체(i3) 및 단량체(c3)로서 사용되는 화합물 사이, 및 다관능성 단량체(i4) 및 다관능성 단량체(c4)로서 사용되는 화합물 사이에 대해서도 동일하다.
- [0126] 또한, 단량체 혼합물(i) 중에는 상기 연쇄 이동제를 첨가할 수 있다. 연쇄 이동제의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 단량체 혼합물(i) 100질량부에 대하여 0 내지 5질량부인 것이 바람직하다.
- [0127] 단량체 혼합물(i) 중의 단량체(i1)의 함유량은, 필름(Y)의 내성형 백화성 및 내충격성의 관점에서 9.9질량% 이상인 것이 바람직하고, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서 90질량% 이하인 것이 바람직하다. 필름(Y)의 내성형 백화성의 관점에서, 이 함유량은 19.9질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 29.9질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 이 함유량의 상한은, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서, 60질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 50질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0128] 단량체 혼합물(i) 중의 단량체(i2)의 함유량은, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서, 9.9질량% 이상인 것이 바람직하고, 필름(Y)의 내성형 백화성 및 내충격성의 관점에서, 90질량% 이하인 것이 바람직하다. 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서, 이 함유량은 39.9질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 49.9질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 이 함유량의 상한은, 필름(Y)의 내성형 백화성 및 내충격성의 관점에서, 80질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 70질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0129] 단량체 혼합물(i) 중의 단량체(i3)의 함유량은, 0 내지 20질량%인 것이 바람직하다. 이 함유량이 20질량% 이하인 것에 의해, 고무 함유 중합체(G)와 열가소성 중합체(A2)와의 굴절률 차를 감소하여, 필름(Y)의 투명성을 용이하게 향상시킬 수 있다. 또한, 이 함유량은, 필름(Y)의 투명성의 관점에서 0.1질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 필름(Y)의 내성형 백화성의 관점에서 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0130] 단량체 혼합물(i) 중의 다관능성 단량체(i4)의 함유량은, 0 내지 10질량%인 것이 바람직하다. 이 함유량이 10질량% 이하인 것에 의해, 필름(Y)의 내성형 백화성을 용이하게 향상시킬 수 있다. 또한, 필름(Y)의 내성형 백화성의 관점에서, 이 함유량은 0.1질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

다. 필름(Y)에 충분한 유연성 및 강인성을 부여하는 관점에서, 이 함유량은 6질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0131] 또한, 단량체 혼합물(i)을 중합함으로써 얻어지는 중합체(C)의 존재하에, 단량체 혼합물(g)을 그래프트 중합시키기 위해서는, 다관능성 단량체(i4)로서, 적어도 그래프트 교차제가 함유되어 있는 것이 바람직하다. 단량체 혼합물(i) 중의 그래프트 교차제의 함유량은, 0.1질량% 이상인 것이 바람직하다. 그래프트 교차제의 함유량을 0.1질량% 이상으로 함으로써, 필름(Y)의 내성형 백화성이 양호해지고, 필름(Y)은 투명성 등의 광학적 물성을 저하시키지 않고서 용이하게 성형할 수 있다. 이 함유량은, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상이다. 또한, 그래프트 교차제의 함유량을 10질량% 이하로 함으로써, 필름(Y)에 충분한 유연성 및 강인성을 용이하게 부여할 수 있다. 그래프트 교차제의 함유량은, 보다 바람직하게는 6질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 3질량% 이하이다.

[0132] 상술한 단량체 혼합물(i)로부터 얻어지는 중합체의 Tg는, 25℃ 이상 100℃ 이하인 것이 바람직하다. Tg가 25℃ 이상이면, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성을, 차량용 부재에 필요한 레벨로 용이하게 할 수 있다. 이 중합체의 Tg는 보다 바람직하게는 40℃ 이상, 특히 바람직하게는 50℃ 이상이다. 또한, 이 중합체의 Tg가 100℃ 이하이면, 내성형 백화성 및 제막성이 양호한 필름(Y)이 용이하게 얻어진다. 이 중합체의 Tg는, 보다 바람직하게는 80℃ 이하이고, 특히 바람직하게는 70℃ 이하이다.

[0133] 단량체 혼합물(i)을 중합할 때, 단량체 혼합물(i)의 사용량은, 단량체 혼합물(c), 단량체 혼합물(g) 및 단량체 혼합물(i)의 합계량(100질량%) 중, 5질량% 이상, 35질량% 이하인 것이 바람직하다. 단량체 혼합물(i)의 사용량이 이 범위 내이면, 필름(Y)의 내성형 백화성과, 표면 경도 및 내열성과의 기능을 용이하게 발현시킬 수 있음과 동시에, 제막성과, 인서트 성형 및/또는 인몰드 성형에 필요로 되는 인성을, 필름(Y)에 용이하게 부여할 수 있다. 단량체 혼합물(i)의 사용량은, 보다 바람직하게는 7질량% 이상, 20질량% 이하이다.

[0134] 단량체 혼합물(i)을 중합할 때, 단량체 혼합물(i)을 중합 용기 내에 일괄로 첨가하여 중합할 수도 있고, 2단계 이상으로 나누어 첨가하여 중합할 수도 있다. 2단계 이상으로 나누어 중합하는 경우, 각 중합 단계에서의 각 단량체의 구성비는 각각 동일할 수도 있고, 다를 수도 있다.

[0135] 이상 기재한 바와 같이, 유리 전이 온도가 25℃ 미만의 중합체가 얻어지는 상기 단량체 혼합물(c)을 중합시키고, 이어서 유리 전이 온도가 25℃ 내지 100℃의 중합체가 얻어지는 상기 단량체 혼합물(i)을 중합시킨 경우, Tg가 낮은 내층 중합체와 Tg가 높은 외층 중합체를 포함하는 2층 구조의 중합체 입자가 생성된다. 본 발명에서는, 이 2층 구조의 중합체 입자에 대하여 단량체 혼합물(g)을 그래프트 중합하여 고무 함유 중합체(G)를 얻을 수 있다.

[0136] [단량체 혼합물(g)]

[0137] 단량체 혼합물(g)은 아크릴산알킬에스테르(g1), 메타크릴산알킬에스테르(g2), 및 중합성의 이중 결합을 1개 갖는 다른 단량체(g3)로 구성되는 혼합물이다. 단량체(g1), 단량체(g2) 및 단량체(g3)로서는, 각각 단량체(c1), 단량체(c2) 및 단량체(c3)와 동일한 단량체를 사용할 수 있다. 또한, 단량체(g1)로서 사용되는 단량체와, 단량체(c1)로서 사용되는 단량체는, 동일한 화합물일 수도 있고 다른 화합물일 수도 있다. 이러한 관계는 단량체(g2) 및 단량체(c2)로서 사용되는 화합물 사이, 및 단량체(g3) 및 단량체(c3)로서 사용되는 화합물 사이에 대해서도, 동일하다.

[0138] 또한, 단량체 혼합물(g) 중에는 상술한 연쇄 이동제를 함유할 수 있다. 필름(Y)의 제막성의 관점에서, 연쇄 이동제의 사용량은, 단량체 혼합물(g) 100질량부에 대하여 0.01 내지 5질량부인 것이 바람직하다. 그의 하한치는, 보다 바람직하게는 0.2질량부 이상이고, 특히 바람직하게는 0.4질량부 이상이다.

[0139] 단량체 혼합물(g) 중의 단량체(g2)의 함유량은, 51 내지 100질량%인 것이 바람직하다. 단량체(g2)를 51질량% 이상 함유함으로써, 필름(Y)의 내열성을 용이하게 향상시킬 수 있다. 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서, 단량체(g2)의 함유량은 80질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 93질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 이 함유량의 상한은, 필름(Y)의 내열 분해성의 관점에서 99질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0140] 단량체 혼합물(g) 중의 단량체(g1)의 함유량은, 0 내지 20질량%인 것이 바람직하다. 단량체(g1)를 20질량% 이하 함유함으로써, 필름(Y)의 내열 분해성을 용이하게 향상시킬 수 있다. 필름(Y)의 내열 분해성의 관점에서, 단량체(g1)의 함유량은 1질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 이 함유량의 상한은, 필름(Y)의 내열성의 관점에서, 10질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 7질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

- [0141] 단량체 혼합물(g) 중의 단량체(g3)의 함유량은, 0 내지 49질량%인 것이 바람직하다. 단량체(g3)를 49질량% 이하 함유함으로써, 고무 함유 중합체(G)와 열 가소성 중합체(A2)와의 굴절률차를 감소하여, 필름(Y)의 투명성을 용이하게 향상시킬 수 있다. 또한 단량체(g3)의 함유량은, 필름(Y)의 투명성의 관점에서 0.1질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0142] 단량체 혼합물(g)의 사용량은, 단량체 혼합물(c)과 단량체 혼합물(g)의 합계량(100질량%) 중, 또는 단량체 혼합물(c), 단량체 혼합물(g) 및 단량체 혼합물(i)의 합계량(100질량%) 중, 15 내지 80질량%인 것이 바람직하다. 단량체 혼합물(g)의 사용량이 15질량% 이상이면, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성이 용이하게 향상된다. 이 사용량은, 보다 바람직하게는 45질량% 이상이다. 이 사용량이 80질량% 이하의 경우, 내성형 백화성을 갖는 필름(Y)이 용이하게 얻어지고, 또한, 인서트 성형 및 인몰드 성형에 필요한 인성을 필름(Y)에 용이하게 부여할 수 있다. 이 사용량은, 보다 바람직하게는 70질량% 이하이다.
- [0143] 단량체 혼합물(g)을 중합할 때, 단량체 혼합물(g)은 중합 용기 내에 일괄로 첨가하여 중합할 수도 있고, 2단계 이상으로 나누어 첨가하여 중합할 수도 있다. 2단계 이상으로 나누어 중합하는 경우, 각 중합 단계에서의 단량체 혼합물(g) 중의 각 단량체의 구성비는 각각 동일할 수도 있고, 다를 수도 있다.
- [0144] 상술한 각 단량체 혼합물을 중합함으로써 얻어지는 중합체(G)의 Tg는, 60℃ 이상인 것이 바람직하다. Tg가 60℃ 이상이면, 차량용 부재에 적합한 표면 경도 및 내열성을 갖는 필름(Y)이 용이하게 얻어진다. 중합체(G)의 Tg는, 보다 바람직하게는 80℃ 이상이고, 특히 바람직하게는 90℃ 이상이다. 또한, 필름(Y)의 성형성의 관점에서, 중합체(G)의 Tg는 150℃ 이하인 것이 바람직하고, 130℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0145] [중합체(G)의 중합 방법]
- [0146] 고무 함유 중합체(G)의 중합법은 특별히 한정되지 않지만, 유화 중합에 의한 축차 다단 중합법이 가장 적합하다. 예를 들면, 단량체 혼합물(c)을 물, 계면활성제 및 중합 개시제의 존재하에서 유화 중합하고, 이어서 단량체 혼합물(g)을 공급하여 단량체 혼합물(g)의 중합을 행하는 방법을 들 수 있다. 또한, 단량체 혼합물(c) 및 단량체 혼합물(i)의 중합을 유화 중합법으로 행한 후에, 단량체 혼합물(g)의 중합을 현탁 중합법으로 행하는, 유화 현탁 중합법을 채용할 수도 있다.
- [0147] 고무 함유 중합체(G)를 유화 중합에 의해 제조하는 경우에는, 단량체 혼합물(c), 물 및 계면활성제를 미리 혼합하여 유화액을 제조하고, 이어서 이 유화액을 반응기 내에 공급하여 중합한 후, 단량체 혼합물(i) 및 단량체 혼합물(g)을 각각 순서대로 반응기 내에 공급하여 중합하는 방법이 바람직하다. 또한, 본 발명에서, 단량체 혼합물(i)의 공급은 생략할 수 있다. 또한, 그 한편, 유화 중합에 의해 제조된 「미소한 중입자」의 존재하에 단량체 혼합물(c)의 중합을 행할 수도 있다.
- [0148] 이러한 미리 제조된 유화액을 반응기 내에 공급하여 중합시킴으로써, 고무 함유 중합체(G)를 분산매(예를 들면, 아세톤) 중에 분산시켰을 때에, 그 분산액 내에 존재하는 직경 55 μ m 이상의 입자의 수가 중합체(G) 100g 당 0 내지 50개인 중합체(G)를 용이하게 얻을 수 있다. 이러한 고무 함유 중합체(G)를 원료에 이용한 필름(Y)은 필름 중의 피쉬 아이수가 적다는 특성을 갖는다. 또한 이 필름은, 인쇄 누락이 발생하기 쉬운 낮은 인압으로 담색의 나뭇결 무늬의 그라비아 인쇄를 실시한 경우에도, 또는 메탈릭 조나 칠촉 조 등의 베타 인쇄의 그라비아 인쇄를 실시한 경우에도, 인쇄 누락이 적고, 높은 레벨에서의 인쇄성을 갖기 때문에 바람직하다.
- [0149] 유화액을 제조할 때에 사용되는 계면활성제로서는 음이온계, 양이온계 및 비이온계의 계면활성제를 사용할 수 있고, 특히 필름(Y)의 내온수 백화성의 관점에서 음이온계 계면활성제가 바람직하다.
- [0150] 음이온계 계면활성제로서는 로진 비누; 올레산칼륨, 스테아르산나트륨, 미리스산나트륨, N-라우로일사르코신나트륨, 알케닐숙신산디칼륨계 등의 카르복실산염; 라우릴황산나트륨 등의 황산에스테르염; 디옥틸술포숙신산나트륨, 도데실벤젠술포산나트륨, 알킬디페닐에테르디술포산나트륨계 등의 술포산염; 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르인산나트륨계, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산나트륨계 등의 인산에스테르염 등을 들 수 있다.
- [0151] 이들 중에서, 필름(Y)의 내온수 백화성의 관점에서, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산나트륨계 등의 인산에스테르염이 바람직하다. 계면활성제의 실례로서는, 산요 가세이 고교(주)제조의 상품명: NC-718, 도호 가가꾸 고교(주)제조의 상품명: 포스페놀 LS-529, 포스페놀 RS-610NA, 포스페놀 RS-620NA, 포스페놀 RS-630NA, 포스페놀 RS-640NA, 포스페놀 RS-650NA, 포스페놀 RS-660NA, 및 카오(주)제조의 상품명: 라테물 P-0404, 라테물 P-0405, 라테물 P-0406, 라테물 P-0407 등을 들 수 있다.
- [0152] 유화액을 제조하는 방법으로서, (1) 수중에 단량체 혼합물을 첨가한 후, 계면활성제를 첨가하는 방법, (2) 수

중에 계면활성제를 첨가한 후, 단량체 혼합물을 첨가하는 방법, 또는 (3) 단량체 혼합물 중에 계면활성제를 첨가한 후, 물을 첨가하는 방법 중 어느 것이어도 된다. 이 중, 필름의 피쉬 아이 감소의 관점에서, 상기 방법 (1) 및 방법 (2)가 바람직하다.

[0153] 유화액을 제조하기 위한 장치로서는 균질기, 호모 믹서 등의 각종 강제 유화 장치, 및 막 유화 장치 등을 들 수 있다.

[0154] 유화액은, 단량체 중에 물방울이 분산한 W/O형, 수중에 단량체의 액적이 분산한 O/W형의 어느 것일 수도 있다. 그러나, 필름의 피쉬 아이 감소의 관점에서, 수중에 단량체의 액적이 분산한 O/W형으로서, 액적의 직경이 100 μ m 이하인 유화액이 바람직하다.

[0155] 단량체 혼합물(c), 단량체 혼합물(i) 및 단량체 혼합물(g)을 중합할 때에 사용되는 중합 개시제로서는 과산화물, 아조계 개시제, 및 산화제와 환원제를 조합한 산화 환원계 개시제 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 라디칼 발생 효율의 관점에서, 산화 환원계 개시제가 바람직하고, 특히 황산제1철, 에틸렌디아민사아세트산이나 나트륨염, 론갈리트 및 히드로퍼옥시드를 조합한 슬록실레이트계 개시제가 바람직하다. 중합 개시제의 사용량은, 중합 조건 등에 따라서 적절하게 결정할 수 있다. 또한, 중합 개시제는 수상과 단량체상 중 어느 한쪽 또는 양쪽에 첨가할 수 있다.

[0156] 고무 함유 중합체(G)의 중합 방법으로서, 중합 안정성의 관점에서 특히 이하의 방법이 바람직하다. 우선, 황산제1철, 에틸렌디아민사아세트산이나 나트륨염, 론갈리트 및 물을 반응기 내에 투입하여 수용액을 제조하고, 이 수용액을 중합 온도까지 승온한다. 한편, 단량체 혼합물(c), 과산화물 등의 중합 개시제, 물 및 계면활성제를 혼합하여 유화액을 제조한다. 이어서 이 유화액을 상기 승온 후의 반응기 내에 공급하여, 단량체를 중합한다. 이어서, 단량체 혼합물(i)을 과산화물 등의 중합 개시제와 동시에 반응기 내에 공급하여 중합한다. 다음으로, 단량체 혼합물(g)을 과산화물 등의 중합 개시제 등과 동시에 반응기 내에 공급하여 중합한다. 또한, 본 발명에서, 단량체 혼합물(i)의 공급 및 중합은 필수가 아니고, 생략 가능하다.

[0157] 중합 온도는, 중합 개시제의 종류 또는 그의 양에 따라서 다르지만, 중합 안정성의 관점에서, 통상 40℃ 이상인 것이 바람직하고, 60℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 또한, 120℃ 이하인 것이 바람직하고, 95℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0158] 상기한 방법으로 얻어진 고무 함유 중합체(G)를 포함하는 라텍스는, 여과 장치를 이용하여 처리하는 것이 바람직하다. 이 여과 처리에 의해서, 중합의 과정에서 발생하는 스케일, 원료 중의 불순물, 및 중합의 과정에서 외부에서 혼입하는 협잡물 등을 라텍스로부터 제거할 수 있다.

[0159] 고무 함유 중합체(G)는, 상기한 방법으로 제조한 라텍스로부터 고무 함유 중합체(G)를 회수함으로써 얻을 수 있다. 라텍스로부터 고무 함유 중합체(G)를 회수하는 방법으로서, 염석, 산석 응고(酸析凝固), 분무 건조, 동결 건조 등의 방법을 들 수 있다. 이들 방법에 따르면, 고무 함유 중합체(G)는 분말형으로 회수된다.

[0160] [열가소성 중합체(A2)]

[0161] 본 발명에서 아크릴계 수지 조성물(Y)의 일부를 구성할 수 있는 열가소성 중합체(A2)는 메타크릴산알킬에스테르 단위를 50 질량% 이상 함유하는 중합체이다. 중합체(A2) 중의, 메타크릴산알킬에스테르 단위의 함유량은, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성의 관점에서, 50 내지 100질량%인 것이 보다 바람직하고, 80질량% 이상, 99.9질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0162] 중합체(A2)를 구성하는 「메타크릴산알킬에스테르 단위」의 원료가 되는 단량체로서는 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산 n-부틸 등을 들 수 있다. 메타크릴산알킬에스테르 중의 알킬기는, 분지쇄상이거나 직쇄상일 수도 있고, 그의 알킬기의 탄소수는 필름(Y)의 내열성의 관점에서 4 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이들 중에서 필름(Y)의 내열성의 관점에서 메타크릴산메틸이 보다 바람직하다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0163] 또한, 중합체(A2)는 임의 성분으로서 「아크릴산알킬에스테르 단위」 0 내지 50질량%와, 이들 2개의 단량체 단위 이외의 「다른 단량체 단위」 0 내지 50질량%를 포함할 수 있다.

[0164] 중합체(A2) 중에 있어서의 「아크릴산알킬에스테르 단위」의 함유량은, 필름(Y)에 제막성과, 인서트 성형 및/또는 인몰드 성형 가능한 인성을 부여하는 관점에서, 0 내지 50질량%인 것이 바람직하다. 이 함유량은, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상, 20질량% 이하이다.

- [0165] 상기 「아크릴산알킬에스테르 단위」의 원료가 되는 단량체로서는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산n-부틸 등을 사용할 수 있다. 아크릴산알킬에스테르 중의 알킬기는 분지쇄상이거나 직쇄상일 수도 있고, 그의 알킬기의 탄소수는, 필름(Y)의 내열성의 관점에서 4 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이들 중에서 필름(Y)의 내열성의 관점에서, 아크릴산메틸이 보다 바람직하다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0166] 중합체(A2) 중에 있어서의 상기 「다른 단량체 단위」의 함유량은, 필름(Y)의 성형성의 관점에서, 0 내지 50질량%인 것이 바람직하다. 이 함유량은, 보다 바람직하게는 0질량% 이상, 20질량% 이하이다.
- [0167] 상기 「다른 단량체 단위」의 원료가 되는 「다른 단량체」로서는, 공지된 단량체를 필요에 따라서 사용할 수 있다. 예를 들면, 스티렌 등의 방향족 비닐 화합물; 아크릴로니트릴 등의 시안화비닐계 단량체; 무수 말레인산, 무수 이타콘산 등의 불포화 디카르복실산 무수물; N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0168] 또한, 중합체(A2) 중의 각 단량체 단위의 함유량은, 가스크로마토그래피 질량 분석에 의해 특정할 수 있다.
- [0169] 또한, 중합체(A2)의 환원 점도는, 필름(Y)의 인서트 성형성, 인몰드 성형성, 및 제막성의 관점에서, 0.15L/g 이하인 것이 바람직하고, 0.1L/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 중합체(A2)의 환원 점도는, 필름(Y)의 제막성의 관점에서, 0.01L/g 이상인 것이 바람직하고, 0.03L/g 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 「환원 점도」는 0.1g의 중합체를 클로로포름 100mL에 용해하여, 25℃에서 측정되는 점도이다.
- [0170] 이상으로부터, 중합체(A2)는 알킬기의 탄소수가 1 이상 4 이하의 메타크릴산알킬에스테르 50 내지 100질량%와, 아크릴산알킬에스테르 0 내지 50질량%와, 상기 「다른 단량체」 0 내지 50질량%를, 중합 또는 공중합하여 얻어지는, 환원 점도가 0.15L/g 이하의 중합체 또는 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0171] 열가소성 중합체(A2)는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 그러나, 2종 이상의 중합체(A2)를 병용함으로써, 필름(Y)의 표면 경도 및 내열성을 용이하게 높일 수 있다. 따라서, 필름(Y)의 내열성의 관점에서, 중합체(A2)의 유리 전이 온도는 80℃ 이상인 것이 바람직하고, 90℃ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0172] 또한, 중합체(A2)의 질량 평균 분자량은, 필름(Y)의 기계적 특성의 관점에서 3만 이상인 것이 바람직하고, 필름(Y)의 성형성의 관점에서 20만 이하인 것이 바람직하다.
- [0173] 중합체(A2)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 통상의 현탁 중합, 유화 중합 및 괴상 중합 등의 방법으로 중합할 수 있다.
- [0174] [배합제]
- [0175] 상술한 바와 같이, 필름(Y)은 각종 배합제를 포함할 수 있지만, 이 중에서도 자외선 흡수제, 및 힌더드 아민계 광 안정제(HALS), 산화 방지제 등의 라디칼 포착제를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 자외선 흡수제로서는, 필름의 내후성을 향상시키는 목적으로 공지된 자외선 흡수제를 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 내블리딩 아웃성의 관점에서 분자량이 300 이상의 자외선 흡수제가 바람직하고, 분자량이 400 이상의 자외선 흡수제가 보다 바람직하다. 특히 분자량 400 이상의 벤조트리아졸계 또는 분자량 400 이상의 트리아진계인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 벤조트리아졸계 자외선 흡수제의 구체예로서는, BASF 제팬(주)의 상품명: 티누빈 234, (주)ADEKA 제조의 상품명: 아데카스텝 LA-31 등을 들 수 있다. 트리아진계 자외선 흡수제의 구체예로서는, BASF 제팬(주)의 상품명: 티누빈 1577 등을 들 수 있다. 자외선 흡수제의 첨가량은 내블리딩 아웃성의 관점에서, (Y)층 중의 수지 성분 100질량부에 대하여 0.1 내지 10질량부가 바람직하고, 0.2 내지 5질량부가 보다 바람직하다.
- [0176] 또한, (Y)층의 내후성을 보다 향상시키기 위해서는, 힌더드 아민계 광 안정제나 산화 방지제를, 자외선 흡수제와 병용하는 것이 바람직하다. 이 힌더드 아민계 광 안정제의 구체예로서는, (주)ADEKA 제조의 상품명: 아데카스텝 LA-57, 아데카스텝 LA-62, 아데카스텝 LA-67, 아데카스텝 LA-63, 아데카스텝 LA-68; 산쿄 라이프텍(주) 제조의 상품명: 서놀 LS-770, 서놀 LS-765, 서놀 LS-292, 서놀 LS-2626, 서놀 LS-1114, 서놀 LS-744 등을 들 수 있다. 힌더드 아민계 광 안정제의 첨가량은 내블리딩 아웃성의 관점에서, (Y)층 중의 수지 성분 100질량부에 대하여 0.1 내지 10질량부인 것이 바람직하고, 0.2 내지 5질량부인 것이 보다 바람직하다. 산화 방지제로서는, 예를 들면 페놀계, 황계, 인계의 산화 방지제를 사용할 수 있다. 산화 방지제의 첨가량은 내블리딩 아웃성의 관점에서, (Y)층 중의 수지 성분 100질량부에 대하여 0.05 내지 10질량부인 것이 바람직하고, 0.1 내지 5질량부

인 것이 보다 바람직하다.

[0177] <적층 필름의 제조 방법>

[0178] 본 발명의 적층 필름의 제조 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 제조 공정을 적게 할 수 있다는 관점에서, 중합체 블렌드(X)와 아크릴계 수지 조성물(Y)을 동시에 용융 압출하면서 적층하는 공압출법이 바람직하다. 복수의 용융 수지층을 적층하는 구체적인 방법으로서, (1) 피드 블록법 등의 다이 통과 전에 용융 수지층을 적층하는 방법, (2) 멀티 매니폴드법 등의 다이 내에서 용융 수지층을 적층하는 방법, 및 (3) 멀티 슬롯법 등의 다이 통과 후에 용융 수지층을 적층하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 중합체 블렌드(X)와 아크릴계 수지 조성물(Y)을 동시에 용융 압출하면서 적층하는 경우, (X)층의 표면의 무광택성의 관점에서 (Y)층을 냉각 롤에 접하도록 용융 압출하는 것이 바람직하다.

[0179] 구체적으로는, 예를 들면 이하의 공정을 포함하는 제조 방법에 의해, 본 발명의 적층 필름을 제조할 수 있다. 2대의 용융 압출기를 준비하여, 이들의 실린더 온도 및 다이 온도를 200℃ 이상 250℃ 이하로 설정한다. 한쪽의 압출기 내에서 중합체 블렌드(X)를 용융 가소화한다. 그것과 동시에, 다른 쪽의 압출기 내에서 아크릴계 수지 조성물(Y)을 용융 가소화한다. 양 압출기의 선단의 다이로부터 압출된 용융 수지를, 50℃ 이상 100℃ 이하로 설정된 냉각 롤 상에 공압출한다.

[0180] 상기 배합제의 첨가 방법은 특별히 한정되지 않는다. 배합제는, 예를 들면 중합체 블렌드(X) 또는 아크릴계 수지 조성물(Y)과 같이 상기 압출기 중에 직접 공급할 수 있다. 또한, 중합체 블렌드(X) 또는 아크릴계 수지 조성물(Y) 중에 미리 배합제를 첨가하여 혼련기 중에 있어서 혼련 혼합할 수 있다. 혼련기로서는, 통상의 단축 압출기, 이축 압출기, 팬버리 믹서, 롤 혼련기 등을 들 수 있다.

[0181] <적층 성형품>

[0182] 본 발명의 적층 필름을 각종 수지 성형품, 목공 제품 및 금속 성형품 등의 기재의 표면에 적층함으로써, 중합체 블렌드(X)의 층을 표면에 갖는 적층체(적층 성형품)를 제조할 수 있다. 구체적으로는, 적층 필름을 제1 금형 내에서 진공 성형 또는 압공 성형하여 예비 성형체를 제조하고, 그 후, 제2 금형 내에서 기재가 되는 수지를 사출 성형하여 상기 예비 성형체와 상기 기재를 일체화함으로써 적층 성형품을 제조할 수 있다. 또한, 중합체 블렌드(X)의 층을 표면에 갖는 적층 성형품을 제조하는 경우에는, 성형품의 표면에 (X)층이 배치되도록 사출 성형이 행해진다.

[0183] 기재는, 목적으로 하는 적층 성형품(상술한 수지 성형품, 목공 제품이나 금속 성형품 등)에 따라서 적절하게 선택할 수 있고, 예를 들면 수지 성형품을 형성하는 경우, 기재로서 수지층(예를 들면 열가소성 수지층)을 사용할 수 있다. 이 열가소성 수지로서는, 예를 들면 ABS 수지(아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체), 폴리카보네이트 수지 등을 들 수 있다.

[0184] 또한, 본 발명의 적층 필름은, 각종 기재에 의장성을 부여하기 위해서, 필요에 따라서 적당한 인쇄법에 의해 인쇄를 실시하여 사용할 수 있다. 본 발명의 적층 필름과 각종 기재와의 사이에 인쇄층을 설치하는 것이, 인쇄층의 보호나 고급감의 부여의 점에서 바람직하다. 또한, 기재의 색조를 살리는 용도에는, 본 발명의 적층 필름을 그대로 사용할 수 있다. 특히, 이와 같이 기재의 색조를 살리는 용도에는, 본 발명의 적층 필름은 폴리염화비닐 필름이나 폴리에스테르 필름에 비교하여, 투명성, 깊이감이나 고급감의 점에서 우수하다.

[0185] 본 발명의 적층 필름은, 특히 차량용 부재용의 적층 성형품, 및 건축용의 적층 성형품에 적합하다. 이들 적층 성형품 구체예로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 기구 패널, 콘솔 박스, 미터 커버, 도어록 페젤, 핸들, 파워 윈도우 스위치 베이스, 센터 클러스터, 대쉬 보드 등의 자동차 내장용 부재; 웨더스트립, 범퍼, 범퍼 가드, 사이드 머드 가드, 보디 패널, 스포일러, 프론트 그릴, 스트럿 마운트(strut mount), 휠캡, 센터 필라, 도어 미러, 센터 오너먼트, 사이드 몰, 도어 몰, 윈드 몰, 창, 헤드 램프 커버, 테일 램프 커버, 바람막이 부품 등의 자동차 외장용 부재; AV 기기, OA 기기, 가구 제품 등의 프린트 패널, 버튼, 엠블렘, 표면 화장재 등; 휴대 전화 등의 하우징, 표시창, 버튼 등; 가구용 외장재; 벽면, 천장, 상 등의 건축용 내장재; 마킹 필름, 고휘도 반사재 피복용 필름; 사이딩 등의 외벽, 담, 지붕, 대문, 파풍판 등의 건축용 외장재; 창 프레임, 도어, 난간, 문지방, 상인방 등의 가구류의 표면 화장재; 각종 디스플레이, 렌즈, 미러, 고글, 창 유리 등의 광학 부재; 전자, 항공기, 선박 등의 자동차 이외의 각종 탈것의 내외장용 부재; 병, 화장품 용기, 소품 그릇 등의 각종 포장 용기, 포장 재료; 경품, 소품 등의 잡화 등.

[0186] <실시예>

- [0187] 이하 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 추가로 설명한다. 실시예에 앞서서, 고무 함유 중합체(G), 아크릴계 수지 조성물(Y), 불화비닐리덴계 수지(F)와 아크릴계 수지와와의 중합체 블렌드(X)의 각 제조예, 및 각종 평가 방법을 설명한다.
- [0188] <제조예 1 내지 7>
- [0189] [제조예 1] 고무 함유 중합체(G-1)
- [0190] 교반기를 구비한 용기 내에 탈이온수 10.8질량부를 투입한 후, MMA(메타크릴산메틸) 0.3질량부, n-BA(아크릴산 n-부틸) 4.5질량부, 1,3-BD(1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트) 0.2질량부, 및 AMA(알릴메타크릴레이트) 0.05질량부를 포함하는 단량체 혼합물(c-1)과, CHP(쿠멘히드로퍼옥시드) 0.025질량부를 투입하여, 실온하에서 교반 혼합하였다. 이어서, 교반하면서, 유화제(도호 가가꾸 고교(주) 제조, 상품명 「포스페놀 RS610NA」) 1.3질량부를 상기 용기 내에 투입하고, 교반을 20분간 계속하여 유화액을 제조하였다.
- [0191] 이어서, 냉각기가 부착된 중합 용기 내에 탈이온수 139.2질량부를 투입하고, 75℃로 승온하였다. 또한, 탈이온수 5질량부에 나트륨포름알데히드술폭실레이트 0.20질량부, 황산제1철 0.0001질량부 및 EDTA(에틸렌디아민사아세트산) 0.0003질량부를 가하여 제조한 혼합물을, 중합 용기 내에 한번에 투입하였다. 이어서, 질소 분위기하에서 교반하면서, 상기 유화액을 8분간에 걸쳐 중합 용기 내에 적하한 후, 15분간 반응을 계속시켜, 단량체 혼합물(c)의 제1 단계의 중합을 완결하였다.
- [0192] 계속해서, MMA: 9.6질량부, n-BA: 14.4질량부, 1,3-BD: 1.0질량부 및 AMA: 0.25질량부를 포함하는 단량체 혼합물(c-2)을 CHP: 0.016질량부와 함께, 90분간에 걸쳐 중합 용기 내에 적하한 후, 60분간 반응을 계속시켜, 단량체 혼합물(c)의 2 단계의 중합을 완결시켜, 중합체를 얻었다.
- [0193] 계속해서, MMA: 6질량부, MA(아크릴산메틸): 4질량부 및 AMA: 0.075질량부를 포함하는 단량체 혼합물(i-1)을 CHP: 0.0125 질량부와 같이, 45분간에 걸쳐 중합 용기 내에 적하한 후, 60분간 반응을 계속시켜, 중합체(C-1)를 얻었다.
- [0194] 계속해서, MMA: 57질량부, MA: 3질량부, n-OM(n-옥틸머캅탄) 0.264질량부 및 t-BH(터셔리부틸히드로퍼옥시드): 0.075질량부를 포함하는 단량체 혼합물(g-1)을 140분간에 걸쳐 중합 용기 내에 적하한 후, 60분간 반응을 계속시켜 단량체 혼합물(g-1)을 그래프트 중합시켜, 고무 함유 중합체(G-1)의 라텍스를 얻었다.
- [0195] 얻어진 고무 함유 중합체(G-1)의 라텍스를, 여과재로서 SUS 제의 메쉬(평균 메쉬: 62 μ m)를 부착한 진동형 여과장치를 이용하여 여과하였다. 이어서, 아세트산칼슘 3.5질량부를 포함하는 수용액 중에서 염석시켜, 수세하여 회수하였다. 회수된 합수물을 건조하여, 분체상의 고무 함유 중합체(G-1)를 얻었다. 고무 함유 중합체(G-1)의 고무 함유율은 70질량%였다.
- [0196] [제조예 2] 아크릴계 수지 조성물(Y-1)
- [0197] 상기 고무 함유 중합체(G-1) 75질량부, 열가소성 중합체(A2)로서 MMA/MA 공중합체(MMA/MA=99/1(질량비)), 질량 평균 분자량 Mw: 10만, Tg: 105℃) 25질량부, 자외선 흡수제(BASF 재팬(주) 제조, 상품명 「티누빈 234」) 1.4질량부, 광 안정제((주)ADEKA 제조, 상품명 「아데카스텝 LA-57」) 0.3질량부, 페놀계 산화 방지제(BASF 재팬(주) 제조, 상품명 「이르가녹스 1076」) 0.1질량부를, 헨셀 믹서를 이용하여 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 200 내지 240℃로 가열한 벤트식 2축 압출기(도시바 기카이(주) 제조, 상품명: TEM-35B)에 공급하고, 혼련하여 아크릴계 수지 조성물(Y-1)의 펠릿을 얻었다. 아크릴계 수지 조성물(Y-1)의 고무 함유율은 55질량%였다.
- [0198] [제조예 3] 중합체 블렌드(X-1)
- [0199] 불화비닐리덴계 수지(F)로서 아르케마(주) 제조, 상품명 「Kynar720」(이중 결합의 비율 10.5%) 75질량부, 아크릴계 수지(A1)로서 MMA/MA 공중합체(MMA/MA=99/1(질량비)), 질량 평균 분자량 Mw: 10만, Tg: 105℃) 25질량부, 산화 방지제로서 (주)ADEKA 제조, 상품명 「아데카스텝 AO-60」 0.1질량부를, 헨셀 믹서를 이용하여 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 180 내지 220℃로 가열한 벤트식 2축 압출기(도시바 기카이(주) 제조, 상품명: TEM-35B)에 공급하고, 혼련하여 중합체 블렌드(X-1)를 포함하는 펠릿을 얻었다.
- [0200] [제조예 4] 중합체 블렌드(X-2)
- [0201] 아크릴계 수지(A1)로서 MMA/MA 공중합체(MMA/MA=90/10(질량비)), 질량 평균 분자량 Mw: 10만, Tg: 93℃)를 사용한 것 이외에는 제조예 3과 동일하게 하여 중합체 블렌드(X-2)를 포함하는 펠릿을 얻었다.

- [0202] [제조예 5] 중합체 블렌드(X-3)
- [0203] 불화비닐리덴계 수지(F)로서, (주)쿠레하 제조, 상품명 「KF 중합체 T#850」(이종 결합의 비율 8.5%) 65질량부, 아크릴계 수지(A1)로서 MMA/MA 공중합체(MMA/MA=99/1(질량비)), 질량 평균 분자량 Mw: 10만, Tg: 105℃) 35질량부, 산화 방지제로서 (주)ADEKA 제조, 상품명 「아데카스텝 AO-60」 0.1질량부를, 헨셀 믹서를 이용하여 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 180 내지 220℃로 가열한 벤트식 2축 압출기(도시바 기카이(주) 제조, 상품명: TEM-35B)에 공급하고, 혼련하여 중합체 블렌드(X-3)를 포함하는 펠릿을 얻었다.
- [0204] [제조예 6] 중합체 블렌드(X-4)
- [0205] Kynar720을 80질량부, MMA/MA 공중합체를 20질량부로 한 것 이외에는 제조예 3과 동일하게 하여 중합체 블렌드(X-4)를 포함하는 펠릿을 얻었다.
- [0206] [제조예 7] 중합체 블렌드(X-5)
- [0207] Kynar720을 70질량부, MMA/MA 공중합체를 30질량부로 한 것 이외에는 제조예 3과 동일하게 하여 중합체 블렌드(X-5)를 포함하는 펠릿을 얻었다.
- [0208] <평가 방법>
- [0209] 적층 필름의 헤이즈값 및 연필 경도, 및 불화비닐리덴계 수지(F)와 아크릴계 수지와 중합체 블렌드(X)의 결정 융해열의 측정 방법은, 상기와 같다. 또한, 헤이즈값에 대해서는, 가열 처리하지 않은 온도 25℃에서의 값을 초기치로서 표시한다.
- [0210] (1) 적층 필름의 내약품성
- [0211] 락트산 농도 10질량%의 수용액을, 적층 필름의 (X)층 상에 약 0.2mL 적하하여, 80℃에서 24시간 방치한 후, 그의 적층 필름의 외관의 변화를 이하의 기준에 의해 육안으로 평가한다.
- [0212] +: 외관의 변화가 없다.
- [0213] -: 외관의 변화(팽윤 또는 백탁)가 있다.
- [0214] (2) 진공 성형품의 외관
- [0215] 열 프레스법에 의해서, 적층 필름과 ABS 수지 시트(두께 0.4mm)를 접합시켜 적층 성형품을 얻는다. 이 적층 성형품을, 진공 압공 성형기로 180℃까지 가열한 후, 50℃ 및 80℃의 금형으로 진공 성형하여, 그의 외관을 이하의 기준으로 육안 평가한다.
- [0216] ++: 80℃의 금형으로 진공 성형한 후에 백화한 부분이 없다.
- [0217] +: 80℃의 금형으로 진공 성형한 후에 백화한 부분이 있지만, 50℃의 금형으로 진공 성형한 후에는 백화한 부분이 없다.
- [0218] -: 50℃의 금형으로 진공 성형한 후에 백화한 부분이 있다.
- [0219] <실시에 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4>
- [0220] [실시에 1]
- [0221] 40mmφ의 단축 압출기 1과 30 mmφ의 단축 압출기 2의 선단부에 멀티 매니폴드 다이를 설치하였다. 제조예 2에서 얻어진 아크릴계 수지 조성물(Y-1)의 펠릿을 실린더 온도 230 내지 240℃의 단축 압출기 1에 공급하여, 용융 가소화하였다. 또한 제조예 3에서 얻어진 중합체 블렌드(X-1)를 포함하는 펠릿을 실린더 온도 200 내지 230℃의 단축 압출기 2에 공급하여, 용융 가소화하였다. 그리고, 이들 양 용융 가소물을 250℃로 가열한 멀티 매니폴드 다이에 공급하여, 불화비닐리덴계 수지(F)와 아크릴계 수지의 중합체 블렌드(X)층의 두께가 7.5μm, 아크릴계 수지 조성물(Y)의 층의 두께가 67.5μm의 2층의 적층 필름을 얻었다. 또한, 그때, 냉각 물의 온도를 90℃로 하고, 아크릴계 수지 조성물(Y)이 냉각 물에 접하도록 하여 적층 필름을 얻었다.
- [0222] 중합체 블렌드(X)의 결정 융해열, 적층 필름의 내약품성, 적층 필름의 가열 전후의 헤이즈값, (X)층의 연필 경도, 및 진공 성형품의 외관의 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0223] [비교예 1]

- [0224] 제조예 3에서 얻어진 중합체 블렌드(X-1)를 포함하는 펠릿 대신에 제조예 6에서 얻어진 중합체 블렌드(X-4)를 포함하는 펠릿을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 적층 필름을 얻었다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0225] [비교예 2]
- [0226] 제조예 3에서 얻어진 중합체 블렌드(X-1)를 포함하는 펠릿 대신에 제조예 7에서 얻어진 중합체 블렌드(X-5)를 포함하는 펠릿을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 적층 필름을 얻었다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0227] [비교예 3]
- [0228] 제조예 3에서 얻어진 중합체 블렌드(X-1)를 포함하는 펠릿 대신에 제조예 4에서 얻어진 중합체 블렌드(X-2)를 포함하는 펠릿을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 적층 필름을 얻었다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0229] [실시예 2]
- [0230] 제조예 3에서 얻어진 중합체 블렌드(X-1)를 포함하는 펠릿 대신에 제조예 5에서 얻어진 중합체 블렌드(X-3)를 포함하는 펠릿을 이용하여, 불화비닐리덴계 수지(F)와 아크릴계 수지(A1)의 사용량을 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 적층 필름을 얻었다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0231] [실시예 3]
- [0232] 불화비닐리덴계 수지(F)와 아크릴계 수지(A1)의 사용량을 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 적층 필름을 얻었다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0233] [비교예 4]
- [0234] 불화비닐리덴계 수지(F)와 아크릴계 수지(A1)의 사용량을 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 적층 필름을 얻었다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0235] 비교예 1의 적층 필름은 가열 및 방냉 후의 헤이즈값이 높기 때문에, 진공 성형품의 외관이 불량이었다. 비교예 2 및 비교예 4의 적층 필름은, 중합체 블렌드(X)의 결정 용해열이 낮기 때문에, 내약품성이 불충분하였다. 비교예 3의 적층 필름은, 중합체 블렌드(X)를 구성하는 아크릴계 수지(A1)의 유리 전이 온도가 95℃보다 낮기 때문에, 연필 경도가 불충분하였다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
중합제 블렌드 (X)	분화비닐리덴계 수지 (F)	KF 중합제 #850 (질량부) Kynar 720 (질량부)		0	65	70	0	0
	아크릴계 수지 (A1)	공중합제 (MMA/MA=99/1, T _g :105℃) (질량부)		75	0	0	80	70
		공중합제 (MMA/MA=90/10, T _g :93℃) (질량부)		25	35	30	20	30
		아테카스텔 AO-60 (질량부)		0	0	0	0	0
아크릴계 수지 조성물 (Y)	산화 방지제	아테카스텔 AO-60 (질량부)		0.1				
	고무 함유 중합체 (G) (질량부)	결정 용해열 (J/g)		26.1	22.1	23.6	32.6	19.8
	열 가소성 중합체 (A2) (MMA/MA=99/1 (질량비)) (질량부)			75				
	자외선 흡수제	티누빈 234 (질량부)		25				
헤이즈 값	광 안정제	아테카스텔 LA-57 (질량부)		1.4				
	산화 방지제	이트라놀스 1076 (질량부)		0.3				
	진공 성형품의 외관	초기		0.1				
		가열 및 자연 방냉 후		0.7	0.5	0.7	2.1	0.6
연필 정도	내약품성	가열 및 자연 방냉 후		0.6	0.5	0.8	3.5	0.7
				+	++	++	-	++
	내약품성	연필 정도		HB	HB	HB	HB	B
				+	+	+	+	+

<산업상의 이용 가능성>

본 발명의 적층 필름은, 특히 차량용 부제용의 적층 성형품, 및 건제용의 적층 성형품에 적합하다.