



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2018-0098273  
 (43) 공개일자 2018년09월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 5/18* (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)  
*C08L 101/06* (2006.01) *C08L 33/06* (2006.01)  
*C08L 33/12* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08J 5/18* (2013.01)  
*B32B 27/308* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7018253
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월27일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년06월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/088907
- (87) 국제공개번호 WO 2017/115800  
 국제공개일자 2017년07월06일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2015-256002 2015년12월28일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**주식회사 쿠라레**  
 일본국 오카야마켄 구라시키키시 사카즈1621
- (72) 발명자  
**오자와 히로시**  
 일본 니이가타켄 다이나이시 구라시키키쵸 2방 28고  
 주식회사 쿠라레 나이
- 기타데 야스히토**  
 일본 니이가타켄 다이나이시 구라시키키쵸 2방 28고  
 주식회사 쿠라레 나이
- (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **수지 필름**

**(57) 요약**

메틸메타크릴레이트 단위 80 ~ 99.99 질량%, 가교성 단량체 단위 0.01 ~ 2 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 단위 0 ~ 19.99 질량% 를 함유하여 이루어지는 중합체로 이루어지는 층 (a) 와, 알킬아크릴레이트 단위 70 ~ 99.8 질량%, 가교성 단량체 단위 0.2 ~ 10 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 단위 0 ~ 29.8 질량% 를 함유하여 이루어지는 중합체로 이루어지는 층 (b) 와, 메틸메타크릴레이트 단위 80 ~ 100 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 단위 0 ~ 20 질량% 를 함유하여 이루어지는 중합체로 이루어지는 층 (c) 를 적어도 포함하고, 층 (a), 층 (b) 및 층 (c) 의 합계 100 질량부에 대해서, 층 (a) 가 5 ~ 15 질량부, 층 (b) 가 40 ~ 60 질량부 및 층 (c) 가 35 ~ 50 질량부이고, 입자 중심으로부터 입자 외표면을 향하여 층 (a), 층 (b), 층 (c) 의 순으로 배치되어 있으며 또한 체적 기준 평균 입자경이 90 ~ 150 nm 인 다층 입자 (B), 및 수지 (A) 를 함유하여 이루어지는 수지 필름.

(52) CPC특허분류

*C08L 101/06* (2013.01)

*C08L 33/12* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

메틸메타크릴레이트 단위 80 ~ 99.99 질량%, 가교성 단량체 단위 0.01 ~ 2 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 단위 0 ~ 19.99 질량% 를 함유하여 이루어지는 중합체로 이루어지는 층 (a) 와, 알킬아크릴레이트 단위 70 ~ 99.8 질량%, 가교성 단량체 단위 0.2 ~ 10 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 단위 0 ~ 29.8 질량% 를 함유하여 이루어지는 중합체로 이루어지는 층 (b) 와, 메틸메타크릴레이트 단위 80 ~ 100 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 단위 0 ~ 20 질량% 를 함유하여 이루어지는 중합체로 이루어지는 층 (c) 를 적어도 포함하고, 층 (a), 층 (b) 및 층 (c) 의 합계 100 질량부에 대해서, 층 (a) 가 5 ~ 15 질량부, 층 (b) 가 40 ~ 60 질량부 및 층 (c) 가 35 ~ 50 질량부이고, 입자 중심으로부터 입자 외표면을 향하여 층 (a), 층 (b), 층 (c) 의 순으로 배치되어 있으며 또한 체적 기준 평균 입자경이 90 ~ 150 nm 인 다층 입자 (B),

및 수지 (A)

를 함유하여 이루어지는 수지 필름.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

수지 (A) 가, 메틸메타크릴레이트 80 ~ 100 질량% 를 함유하며, 또한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정된 중량 평균 분자량이 90,000 g/mol 이상인 메타크릴 수지 (a1) 인, 수지 필름.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

메틸메타크릴레이트 단위 80 ~ 100 질량% 를 가지며 또한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정된 중량 평균 분자량이 90,000 g/mol 미만인 중합체 (C) 를, 다층 입자 (B) 에 대한 질량비 (C/B) 20/80 ~ 55/45 로 함유하여 이루어지는, 수지 필름.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

수지 (A) 에 대한 다층 입자 (B) 의 질량비 (B/A) 가 1/99 ~ 99/1 인 수지 필름.

#### 청구항 5

메틸메타크릴레이트 80 ~ 99.99 질량%, 가교성 단량체 0.01 ~ 2 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 0 ~ 19.99 질량% 를 함유하여 이루어지는 단량체를 중합하여 층 (a) 를 형성하는 공정,

알킬아크릴레이트 70 ~ 99.8 질량%, 가교성 단량체 0.2 ~ 10 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 0 ~ 29.8 질량% 를 함유하여 이루어지는 단량체를 중합하여 층 (b) 를 형성하는 공정, 그리고

메틸메타크릴레이트 80 ~ 100 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 0 ~ 20 질량% 를 함유하여 이루어지는 단량체를 중합하여 층 (c) 를 형성하는 공정

을 이 순으로 거쳐,

층 (a), 층 (b) 및 층 (c) 의 합계 100 질량부에 대해서, 층 (a) 가 5 ~ 15 질량부, 층 (b) 가 40 ~ 60 질량부 및 층 (c) 가 35 ~ 50 질량부이며, 또한 체적 기준 평균 입자경이 90 ~ 150 nm 인 다층 입자 (B) 를 제조하고,

상기 다층 입자 (B) 및 수지 (A) 를 적어도 함유하는 혼합물을 혼련하여 필름상으로 성형하는 것을 포함하는, 수지 필름의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 수치 필름으로 이루어지는 층을 갖는 적층체.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 수치 필름에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 내열성 및 표면 경도가 높고, 절곡에 의한 백화가 억제되는 수치 필름에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 아크릴 수치 등의 열가소성 수치와, 다층 구조 중합체 입자로 이루어지는 수치 조성물의 성형품이 알려져 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1 은, 아크릴 수치와 메틸메타크릴레이트 80 ~ 99.99 질량%, 가교성 단량체 0.01 ~ 5 질량% 및 다른 단관능성 단량체 19.99 ~ 0 질량% 로 이루어지는 공중합체의 층 (가교 수치층) 10 ~ 65 질량% ; 알킬아크릴레이트 70 ~ 99.8 질량%, 가교성 단량체 0.2 ~ 20 질량% 및 다른 단관능성 단량체 29.8 ~ 0 질량% 로 이루어지는 공중합체의 층 (가교 탄성체층) 5 ~ 75 질량% ; 그리고 메틸메타크릴레이트 80 질량% 이상 및 다른 단관능성 단량체 20 질량% 이하로 이루어지는 중합체의 층 (경질 열가소성 수치층) 5 ~ 30 질량% ; 의 적어도 3 층을 함유하고, 가교 수치층, 가교 탄성체층 및 경질 열가소성 수치층이, 중심층으로부터 최외층 방향으로 이 순으로 배치되어 있는 구조를 적어도 하나 갖고 있는 다층 구조 중합체 입자와, 분산용 입자를 함유하는 수치 조성물로 이루어지는 성형품을 개시하고 있다. 관련되는 성형품은 내충격성, 내열성, 표면 경도 등이 우수하다.

[0004] 특허문헌 2 는, 메타크릴 열가소성 중합체와, 심 (芯) 이 메타크릴산메틸 80 ~ 99.95 질량%, 탄소 원자수 1 ~ 8 의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르 단량체 0 ~ 19.95 질량% 및 가교성 단량체 0.05 ~ 2 질량% 를 중합하여 이루어지는 중합체 (Ⅲ) 을 함유하여 이루어지는 층이고, 내각이 탄소 원자수 1 ~ 8 의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르 단량체 80 ~ 98 질량%, 방향족 비닐 단량체 1 ~ 19 질량% 및 가교성 단량체 1 ~ 5 질량% 를 중합하여 이루어지는 가교 탄성 중합체 (Ⅰ) 을 함유하여 이루어지는 층이며, 외각이 메타크릴산메틸 80 ~ 100 질량% 및 탄소 원자수 1 ~ 8 의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르 단량체 0 ~ 20 질량% 를 중합하여 이루어지는 열가소성 중합체 (Ⅱ) 를 함유하여 이루어지는 층으로 구성되고, 외각의 질량에 대한 심과 내각의 합계 질량이 바람직하게는 60/40 ~ 95/5인 3 층 중합체 입자와, 분산용 입자를 함유하는 수치 조성물로 이루어지는 성형품을 개시하고 있다. 그 성형품은 우수한 내충격성을 갖는다.

[0005] 특허문헌 3 은, 메타크릴산알킬을 주체로 하는 모상의 메타크릴 수치, 그리고 메타크릴산알킬을 주체로 하는 경질 중합체로 이루어지는 심, 아크릴산알킬을 주체로 하는 탄성 공중합체로 이루어지는 내각, 및 메타크릴산알킬을 주체로 하는 경질 중합체로 이루어지는 외각으로 구성되고, 심/내각/외각의 질량 비율이 30 ~ 40/40 ~ 50/10 ~ 30 이며, 체적 평균 입자경이 0.1 ~ 0.17 μm 인 3 층 구조 아크릴 고무 입자를 함유하고, 3 층 구조의 아크릴 고무 입자 (B) 의 양이 15 ~ 50 질량% 인 수치 조성물로 이루어지고, 75 ~ 600 μm 의 두께를 갖는 아크릴 수치 필름을 개시하고 있다. 특허문헌 3 은, 그 필름이 가열에 의해서도 잘 백화되지 않아, 높은의 장성을 유지할 수 있다고 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2004-352837호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2012-180454호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2005-306980호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 상기 특허문헌에 기재된 성형품은, 우수한 내충격성을 갖지만, 내열성이 낮고, 절곡에 의해서 잘 백화되고, 스

침에 의해서 손상되기 쉽다는 점에서 불충분하다.

[0008] 본 발명의 과제는, 내열성 및 표면 경도가 높고, 절곡에 의해서 잘 백화되지 않는 수지 필름을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 바, 이하의 양태를 포함하는 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0010] [1] 메틸메타크릴레이트 단위 80 ~ 99.99 질량%, 가교성 단량체 단위 0.01 ~ 2 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 단위 0 ~ 19.99 질량% 를 함유하여 이루어지는 중합체로 이루어지는 층 (a) 와, 알킬아크릴레이트 단위 70 ~ 99.8 질량%, 가교성 단량체 단위 0.2 ~ 10 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 단위 0 ~ 29.8 질량% 를 함유하여 이루어지는 중합체로 이루어지는 층 (b) 와, 메틸메타크릴레이트 단위 80 ~ 100 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 단위 0 ~ 20 질량% 를 함유하여 이루어지는 중합체로 이루어지는 층 (c) 를 적어도 포함하고, 층 (a), 층 (b) 및 층 (c) 의 합계 100 질량부에 대해서, 층 (a) 가 5 ~ 15 질량부, 층 (b) 가 40 ~ 60 질량부 및 층 (c) 가 35 ~ 50 질량부이고, 입자 중심으로부터 입자 외표면을 향하여 층 (a), 층 (b), 층 (c) 의 순으로 배치되어 있으며 또한 체적 평균 입자경이 90 ~ 150 nm 인 다층 입자 (B),

[0011] 및 수지 (A)

[0012] 를 함유하여 이루어지는 수지 필름.

[0013] [2] 수지 (A) 가, 메틸메타크릴레이트 80 ~ 100 질량% 를 함유하며, 또한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정된 중량 평균 분자량이 90,000 g/mol 이상인 메타크릴 수지 (a1) 인, [1] 의 수지 필름.

[0014] [3] 메틸메타크릴레이트 단위 80 ~ 100 질량% 를 가지며 또한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정된 중량 평균 분자량이 90,000 g/mol 미만인 중합체 (C) 를, 다층 입자 (B) 에 대한 질량비 (C/B) 20/80 ~ 55/45 로 추가로 함유하여 이루어지는, [1] 또는 [2] 의 수지 필름.

[0015] [4] 수지 (A) 에 대한 다층 입자 (B) 의 질량비 (B/A) 가 1/99 ~ 99/1 인 [1] ~ [3] 중 어느 하나의 수지 필름.

[0016] [5] 메틸메타크릴레이트 80 ~ 99.99 질량%, 가교성 단량체 0.01 ~ 2 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 0 ~ 19.99 질량% 를 함유하여 이루어지는 단량체를 중합하여 층 (a) 를 형성하는 공정,

[0017] 알킬아크릴레이트 70 ~ 99.8 질량%, 가교성 단량체 0.2 ~ 10 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 0 ~ 29.8 질량% 를 함유하여 이루어지는 단량체를 중합하여 층 (b) 를 형성하는 공정, 그리고

[0018] 메틸메타크릴레이트 80 ~ 100 질량% 및 공중합 가능한 다른 단량체 0 ~ 20 질량% 를 함유하여 이루어지는 단량체를 중합하여 층 (c) 를 형성하는 공정

[0019] 을 이 순으로 거쳐,

[0020] 층 (a), 층 (b) 및 층 (c) 의 합계 100 질량부에 대해서, 층 (a) 가 5 ~ 15 질량부, 층 (b) 가 40 ~ 60 질량부 및 층 (c) 가 35 ~ 50 질량부이며, 또한 체적 기준 평균 입자경이 90 ~ 150 nm 인 다층 입자 (B) 를 제조하고,

[0021] 상기 다층 입자 (B) 및 수지 (A) 를 적어도 함유하는 혼합물을 혼련하여 필름상으로 성형하는 것을 포함하는, 수지 필름의 제조 방법.

[0022] [6] 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나의 수지 필름으로 이루어지는 층을 갖고 이루어지는 적층체.

**발명의 효과**

[0023] 본 발명의 수지 필름은, 비커트 연화 온도가 높고, 내열성이 우수하다. 본 발명의 수지 필름은, 연필 경도가 3H 또는 그보다 단단하고, 스침에 의해서 잘 손상되지 않는다. 또한, 본 발명의 수지 필름은, 절곡에 의해서 잘 백화되지 않는다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0024] 본 발명의 수지 필름은, 다층 입자 (B) 및 수지 (A) 를 함유하여 이루어진다.

- [0025] 다층 입자 (B) 는, 층 (a), 층 (b) 및 층 (c) 를 적어도 포함하는 코어 셸 구조의 입자이다.
- [0026] 다층 입자의 층 (a) 은, 메틸메타크릴레이트에서 유래하는 단위 (메틸메타크릴레이트 단위로 표기하는 경우가 있다.) 및 가교성 단량체에서 유래하는 단위 (가교성 단량체 단위로 표기하는 경우가 있다.) 를 필수로 함유하고, 메틸메타크릴레이트 및 가교성 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체에서 유래하는 단위 (단량체 (a) 단위로 표기하는 경우가 있다.) 를 필요에 따라서 함유하여 이루어지는 중합체로 이루어진다.
- [0027] 층 (a) 를 구성하는 중합체에 함유되는 메틸메타크릴레이트 단위의 양은, 층 (a) 를 구성하는 중합체의 질량에 대해서, 바람직하게는 80 ~ 99.99 질량%, 보다 바람직하게는 85 ~ 99 질량%, 더욱 바람직하게는 90 ~ 98 질량% 이다.
- [0028] 층 (a) 를 구성하는 중합체에 함유되는 가교성 단량체로는, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 헥산디올디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 부틸렌글리콜디아크릴레이트, 헥산디올디아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라메타크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사메타크릴레이트, 에톡시화 이소시아누르산트리메타크릴레이트, 에톡시화 글리세린트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 에톡시화 이소시아누르산트리아크릴레이트, 에톡시화 글리세린트리아크릴레이트 등의 다관능 (메트)아크릴레이트 ; 알릴메타크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 메탈릴메타크릴레이트, 메탈릴아크릴레이트, 계피산알릴, 계피산메탈릴, 말레산디알릴, 프탈산디알릴, 테레프탈산디알릴, 이소프탈산디알릴 등의 가교성 카르복실산 (메트)알릴에스테르 ; 디비닐벤젠 등의 다관능 에틸렌성 불포화 단량체를 들 수 있다. 이것들은 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0029] 층 (a) 를 구성하는 중합체에 함유되는 가교성 단량체 단위의 양은, 층 (a) 를 구성하는 중합체의 질량에 대해서, 바람직하게는 0.01 ~ 2 질량%, 보다 바람직하게는 0.03 ~ 1.5 질량%, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 1.0 질량% 이다.
- [0030] 메틸메타크릴레이트 및 가교성 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체 (단량체 (a) 로 표기하는 경우가 있다.) 는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 미리스틸메타크릴레이트, 팔미틸메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 베헤닐메타크릴레이트 등의 메틸메타크릴레이트를 제외한 메타크릴산알킬에스테르 ; 페닐메타크릴레이트 등의 메타크릴산아릴에스테르 ; 벤질메타크릴레이트 등의 메타크릴산아르알킬에스테르 ; 페닐아크릴레이트 등의 아크릴산아릴에스테르 ; 벤질아크릴레이트 등의 아크릴산아르알킬에스테르 ; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 미리스틸아크릴레이트, 팔미틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 베헤닐아크릴레이트 등의 알킬아크릴레이트 ; 스티렌, α-메틸스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-도데실스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 4-(페닐부틸)스티렌, 할로젠화 스티렌 등의 방향족 비닐 단량체 ; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 단량체 ; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 ; 아크릴산, 메타크릴산; 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔 단량체 ; N-프로필말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-o-클로로페닐말레이미드 등의 말레이미드 단량체 등을 들 수 있다. 단량체 (a) 는 비가교성 단량체인 것이 바람직하다. 이것들은 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 단량체 (a) 는, 단량체 (a) 와 메틸메타크릴레이트만으로 공중합시켰을 때 얻어지는 비가교의 공중합체의 유리 전이 온도가, 바람직하게는 60 °C 이상, 보다 바람직하게는 80 °C 이상이 되도록 종류 및 사용 비율을 설정하는 것이 내열성 향상 등의 관점에서 바람직하다. 또한, 단량체 (a) 와 메틸메타크릴레이트만으로 공중합시켰을 때 얻어지는 비가교의 공중합체의 유리 전이 온도는 실측해도 되고, 폴리머 핸드북에 기재된 데이터로부터 추산해도 된다.
- [0031] 층 (a) 를 구성하는 중합체에 함유되는 단량체 (a) 단위의 양은, 층 (a) 를 구성하는 중합체의 질량에 대해서, 바람직하게는 0 ~ 19.99 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 15 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이다.
- [0032] 층 (a) 의 질량은, 층 (a), 층 (b) 및 층 (c) 의 합계 100 질량부에 대해서, 5 질량부 이상 15 질량부 이하, 바

람직하게는 7 질량부 이상 13 질량부 이하이다. 층 (a) 의 질량이 이 범위이면 얻어지는 수지 필름의 내열성이 우수하다.

[0033] 다층 입자의 층 (b) 는, 알킬아크릴레이트에서 유래하는 단위 (알킬아크릴레이트 단위로 표기하는 경우가 있다.) 및 가교성 단량체에서 유래하는 단위 (가교성 단량체 단위로 표기하는 경우가 있다.) 를 필수로 함유하고, 알킬아크릴레이트 및 가교성 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체에서 유래하는 단위 (단량체 (b) 단위로 표기하는 경우가 있다.) 를 필요에 따라서 함유하여 이루어지는 중합체로 이루어진다.

[0034] 알킬아크릴레이트로는, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 도데실아크릴레이트, 미리스틸아크릴레이트, 팔미틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 베헤닐아크릴레이트 등을 들 수 있다. 층 (b) 를 구성하는 중합체에 사용되는 알킬아크릴레이트는, 알킬기의 탄소수가 2 ~ 8 인 것이 바람직하다.

[0035] 층 (b) 를 구성하는 중합체에 함유되는 알킬아크릴레이트 단위의 양은, 층 (b) 를 구성하는 중합체의 질량에 대해서, 바람직하게는 70 ~ 99.8 질량%, 보다 바람직하게는 75 ~ 90 질량%, 더욱 바람직하게는 78 ~ 86 질량% 이다.

[0036] 층 (b) 를 구성하는 중합체에 함유되는 가교성 단량체로는, 층 (a) 를 구성하는 중합체에 함유되는 가교성 단량체로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0037] 층 (b) 를 구성하는 중합체에 함유되는 가교성 단량체 단위의 양은, 층 (b) 를 구성하는 중합체의 질량에 대해서, 바람직하게는 0.2 ~ 10 질량%, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 8 질량%, 더욱 바람직하게는 1 ~ 6 질량% 이다.

[0038] 알킬아크릴레이트 및 가교성 단량체와 공중합 가능한 다른 단량체 (단량체 (b) 로 표기하는 경우가 있다.) 는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 도데실메타크릴레이트, 미리스틸메타크릴레이트, 팔미틸메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 베헤닐메타크릴레이트 등의 알킬메타크릴레이트 ; 페닐메타크릴레이트 등의 메타크릴산아릴에스테르 ; 벤질메타크릴레이트 등의 메타크릴산아르알킬에스테르 ; 페닐아크릴레이트 등의 아크릴산아릴에스테르 ; 벤질아크릴레이트 등의 아크릴산아르알킬에스테르 ; 스티렌, α-메틸스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-도데실스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 4-(페닐부틸스티렌, 할로젠화 스티렌 등의 방향족 비닐 단량체 ; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 시안화 비닐 단량체 ; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 ; 아크릴산, 메타크릴산; 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔 단량체 ; N-프로필말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-o-클로로페닐말레이미드 등의 말레이미드 단량체 등을 들 수 있다. 단량체 (b) 는 비가교성 단량체인 것이 바람직하다. 이것들은 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 단량체 (b) 는, 단량체 (b) 와 알킬아크릴레이트만으로 공중합시켰을 때, 얻어지는 비가교의 공중합체의 유리 전이 온도가, 바람직하게는 0 °C 이하, 보다 바람직하게는 -5 °C 이하가 되도록 종류 및 사용 비율을 설정하는 것이 내열성 향상의 관점에서 바람직하다. 단량체 (b) 와 알킬아크릴레이트만으로 공중합시켰을 때 얻어지는 비가교의 공중합체의 유리 전이 온도는 실측해도 되고, 폴리머 핸드북에 기재된 데이터로부터 추산해도 된다.

[0039] 층 (b) 를 구성하는 중합체에 함유되는 단량체 (b) 단위의 양은, 층 (b) 를 구성하는 중합체의 질량에 대해서, 바람직하게는 0 ~ 29.8 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 25 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 22 질량% 이다.

[0040] 층 (b) 의 질량은, 층 (a), 층 (b) 및 층 (c) 의 합계 100 질량부에 대해서, 40 질량부 이상 60 질량부 이하, 바람직하게는 45 질량부 이상 55 질량부 이하이다. 층 (b) 의 질량이 이 범위이면, 얻어지는 수지 필름은, 표면 경도가 높고, 또 잘 균열되지 않는다.

[0041] 다층 입자의 층 (c) 는, 메틸메타크릴레이트에서 유래하는 단위 (메틸메타크릴레이트 단위로 표기하는 경우가 있다.) 를 필수로 함유하고, 메틸메타크릴레이트와 공중합 가능한 단량체에서 유래하는 단위 (단량체 (c) 단위로 표기하는 경우가 있다.) 를 필요에 따라서 함유하여 이루어지는 중합체로 이루어진다.

[0042] 층 (c) 를 구성하는 중합체에 함유되는 메틸메타크릴레이트 단위의 양은, 층 (c) 를 구성하는 중합체의 질량에 대해서, 바람직하게는 80 ~ 100 질량%, 보다 바람직하게는 85 ~ 100 질량%, 더욱 바람직하게는 90 ~ 100

질량% 이다.

- [0043] 메틸메타크릴레이트와 공중합 가능한 단량체 (단량체 (c) 로 표기하는 경우가 있다.) 로는, 층 (a) 를 구성하는 중합체에 함유되는 경우가 있는 단량체 (a) 로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0044] 층 (c) 를 구성하는 중합체에 함유되는 단량체 (c) 단위의 양은, 층 (c) 를 구성하는 중합체의 질량에 대해서, 바람직하게는 0 ~ 20 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 15 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 10 질량% 이다.
- [0045] 층 (c) 의 질량은, 층 (a), 층 (b) 및 층 (c) 의 합계 100 질량부에 대해서, 35 질량부 이상 50 질량부 이하, 바람직하게는 37 질량부 초과 45 질량부 이하이다. 층 (c) 의 질량이 이 범위이면, 얻어지는 수지 필름은, 표면 경도가 높다.
- [0046] 층 (a), 층 (b) 및 층 (c) 는, 입자 중심으로부터 입자 외표면을 향하여 층 (a), 층 (b), 층 (c) 의 순으로 배치되어 있다. 또한, 층 (a), 층 (b) 및 층 (c) 가, 이 순으로 배치되어 있으면, 층 (a) 의 내측, 층 (a) 와 층 (b) 사이, 및 층 (b) 와 층 (c) 사이의 적어도 하나에, 다른 층 (d) 가 적어도 1 개 배치되어 있어도 된다. 층 (d) 는, 본 발명의 주지 (主旨) 에 반하지 않는 범위에서, 층 (a) 를 구성하는 중합체와 동일한 중합체, 층 (b) 를 구성하는 중합체와 동일한 중합체, 층 (c) 를 구성하는 중합체와 동일한 중합체, 또는 그것들과는 별도의 중합체의 어느 것일 수 있다. 예를 들어, 층 (a) 의 내측에, 층 (b) 를 구성하는 중합체와 동일한 중합체로 이루어지는 층 (d) 를 배치하여, 층 (d)-층 (a)-층 (b)-층 (c) 의 순으로 4 층 배치해도 되고, 층 (a) 와 층 (b) 사이에, 층 (c) 를 구성하는 중합체와 동일한 중합체로 이루어지는 층 (d) 를 배치하여, 층 (a)-층 (d)-층 (b)-층 (c) 의 순으로 4 층 배치해도 된다. 본 발명에 사용되는 다층 입자는, 층 (a)-층 (b)-층 (c) 의 순으로 3 층 배치되는 구조인 것이 바람직하다.
- [0047] 본 발명에 사용하는 다층 입자 (B) 는, 체적 평균 입자경이 90 ~ 150 nm, 바람직하게는 93 ~ 140 nm, 보다 바람직하게는 95 ~ 130 nm 이다. 체적 평균 입자경  $D_v$  는, 광산란광법에 의해서 측정되는 체적 기준 입자경 분포에 기초하여 산출되는 산술 평균치 ( $D_v = s\sum(vd)/(v)$ ) 이다.  $d$  는 입경 구분의 대표치이고,  $v$  는 입경 구분마다의 체적 기준 퍼센트이다. 다층 입자의 입자경이 이 범위에 있으면, 얻어지는 수지 필름의 굽힘 백화 내성을 높일 수 있다. 또한, 다층 입자 (B) 는, 수지 필름 중에서 입자의 형태를 유지하고 있는 것이 바람직하다. 다층 입자 (B) 의 평균 입자경은, 예를 들어, 후술하는 유화 중합법에 의해서 다층 입자 (B) 를 제조할 경우, 유화제의 양을 변경함으로써 조절할 수 있고, 이에 더하여 중합 개시제의 양, 각 층을 구성하는 중합체를 얻기 위한 단량체의 공급 속도 등을 변경함으로써 미세하게 조절할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 사용하는 다층 입자 (B) 는, 그 제조 방법에 의해서 특별히 제한은 없지만, 유화 중합법으로 얻어지는 것이 바람직하다. 본 발명에 사용하는 다층 입자 (B) 는, 예를 들어, 다음과 같은 유화 중합법으로 얻을 수 있다. 먼저, 층 (a) 를 구성하는 중합체를 얻기 위한 단량체를 유화 중합하여 층 (a) 로 이루어지는 시드 입자를 얻고, 이 시드 입자의 존재하에 층 (b) 를 구성하는 중합체를 얻기 위한 단량체를 유화 중합하여 시드 입자의 표면에 층 (b) 를 피복시켜 2 층 코어 쉘 입자를 얻고, 이 2 층 코어 쉘 입자의 존재하에, 층 (c) 를 구성하는 중합체를 얻기 위한 단량체를 유화 중합하여 2 층 코어 쉘 입자의 표면에 층 (c) 를 피복시켜, 층 (a)-층 (b)-층 (c) 의 순으로 3 층 배치된 구조의 다층 입자를 얻을 수 있다. 또한, 각 층을 구성하는 중합체를 얻기 위한 단량체는, 일괄적으로 반응계에 공급해도 되고, 서서히 반응계에 공급해도 된다.
- [0049] 유화 중합법에 사용되는 유화제로는, 예를 들어, 아ни온 유화제인 디옥틸술포속신산나트륨, 디라우릴술포속신산나트륨 등의 디알킬술포속신산염, 도데실벤젠술포산나트륨 등의 알킬벤젠술포산염, 도데실황산나트륨 등의 알킬황산염 ; 논이온 유화제인 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등 ; 논이온·아니온 유화제인 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르황산나트륨 등의 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르황산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산나트륨 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염, 폴리옥시에틸렌트리데실에테르아세트산나트륨 등의 알킬에테르카르복실산염 ; 을 들 수 있다. 이것들은 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 논이온 유화제 및 논이온·아니온 유화제의 예시 화합물에 있어서의 에틸렌옥사이드 단위의 평균 반복 단위수는, 유화제의 발포성이 극단적으로 커지지 않도록 하기 위해서, 바람직하게는 30 이하, 보다 바람직하게는 20 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하이다.
- [0050] 다층 입자 (B) 의 평균 입자경을 본 발명에서 규정하는 범위 내로 하기 위해서, 예를 들어, 유화제로서 논이온·아니온 유화제인 폴리옥시에틸렌트리데실에테르아세트산나트륨을 사용할 경우, 물 100 질량부당 0.05 ~ 0.09 질량부인 것이 바람직하다. 또 유화제로서 아니온 유화제인 도데실디페닐에테르디술포산나트륨을 사용할 경우, 물 100 질량부당 0.25 ~ 0.45 질량부인 것이 바람직하다. 유화제는, 반응계에, 물과 함께 첨가해도 되

고, 각 층을 구성하는 중합체를 얻기 위한 단량체와 함께 첨가해도 된다.

- [0051] 유화 중합법에 사용되는 중합 개시제로는, 예를 들어, 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 과황산염 개시제 ; 퍼솔 폭시레이트/유기 과산화물, 과황산염/아황산염 등의 레독스 개시제를 들 수 있다.
- [0052] 유화 중합법에 사용되는 연쇄 이동제로는, 예를 들어, n-옥틸메르캡탄, t-옥틸메르캡탄, n-도데실메르캡탄, t-도데실메르캡탄, 메르캡토에탄올 등의 메르캡탄류 ; 티피놀렌, 디펜텐, t-테르피넨 등의 테르펜류 ; 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로젠화 탄화수소 ; α-메틸스티렌 다이머 등을 들 수 있다. 이것들은 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이 중에서도, n-옥틸메르캡탄 등의 알킬메르캡탄이 바람직하다. 연쇄 이동제의 사용량은, 각 층을 구성하는 중합체를 얻기 위한 단량체 100 질량부에 대해서, 바람직하게는 0.05 ~ 1.5 질량부이다.
- [0053] 유화 중합법에 의해서 다층 입자의 라텍스가 얻어진다. 이 라텍스로부터 필요에 따라서 다층 입자를 단리할 수 있다. 다층 입자의 단리는, 염석 응고법, 동결 응고법, 분무 건조법 등의 공지된 방법에 의해서 행할 수 있다. 이 중에서도, 다층 입자에 함유되는 불순물을 수세에 의해서 용이하게 제거할 수 있는 점에서, 염석 응고법 및 동결 응고법이 바람직하다. 또한, 응고 공정 전에 라텍스에 혼입된 이물질들을 제거하기 위해서, 눈금 50 μm 이하의 철망 등으로 라텍스를 여과하는 것이 바람직하다.
- [0054] 수지 필름을 제조할 때에, 다층 입자 (B) 의 응집을 억제하여, 수지 (A) 에 대한 균일한 분산을 촉진하거나 하기 위해서, 분산용 입자를 다층 입자 (B) 와 함께 수지 (A) 에 배합하는 것이 바람직하다. 분산용 입자로는, 예를 들어, 특허문헌 1 이나 특허문헌 2 등에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0055] 분산용 입자는, 그 체적 평균 입자경이, 바람직하게는 40 ~ 120 nm, 보다 바람직하게는 50 ~ 100 nm 이다. 분산용 입자의 체적 평균 입자경은, 다층 입자의 체적 평균 입자경보다 작은 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명에 사용되는 분산용 입자는, 그 제조법에 의해서 특별히 제한되지 않지만, 유화 중합법으로 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0057] 분산용 입자를 제조하기 위한 유화 중합법에 사용되는 유화제, 중합 개시제 및 연쇄 이동제로는, 다층 입자를 제조하기 위한 유화 중합법에 사용되는 것으로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0058] 유화 중합법에 의해서 분산용 입자의 라텍스가 얻어진다. 이 라텍스로부터 필요에 따라서 분산용 입자를 단리할 수 있다. 분산용 입자의 단리 방법으로는, 다층 입자의 단리 방법으로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0059] 다층 입자 (B) 와 분산용 입자는, 수지 (A) 에 반죽하여 넣기 전에, 혼합 분말로 해 두는 것이 바람직하다. 다층 입자 (B) 와 분산용 입자의 혼합 분말은, 예를 들어, 단리된 다층 입자와 단리된 분산용 입자를 건식 혼합함으로써, 또는 다층 입자의 라텍스와 분산용 입자의 라텍스를 혼합하고, 이어서 그 혼합 라텍스로부터 염석 응고법, 동결 응고법, 분무 건조법 등의 공지된 방법으로 취출함으로써 얻을 수 있다. 혼합 분말은, 분산용 입자가 다층 입자 (B) 의 표면에 도포된 상태로 되어 있는 것이 바람직하다. 그와 같은 상태의 혼합 분말은, 다층 입자의 라텍스와 분산용 입자의 라텍스를 혼합하고, 이어서 그 혼합 라텍스로부터 공지된 방법으로 취출함으로써 효율적으로 얻을 수 있다.
- [0060] 분산용 입자의 양은, 상기 혼합 분말의 질량에 대해서, 바람직하게는 20 ~ 55 질량% 이고, 보다 바람직하게는 25 ~ 50 질량% 이다. 다층 입자의 양은, 상기 혼합 분말의 질량에 대해서, 바람직하게는 45 ~ 80 질량% 이고, 보다 바람직하게는 50 ~ 75 질량% 이다. 다층 입자와 분산용 입자의 질량비는 45 : 55 ~ 80 : 20 이 바람직하다.
- [0061] 다층 입자 (B) 와 분산용 입자의 혼합 분말은, 수지 (A) 와의 용융 혼련에 있어서 균일하게 분산시키기 쉽다는 관점에서, 다층 입자 (B) 및 분산용 입자가 복수 모여 연 (軟) 응집체로 되어 있는 것이 바람직하다. 이 연 응집체의 체적 평균 입자경은, 바람직하게는 1000 μm 이하, 보다 바람직하게는 500 μm 이하이다. 이 연 응집체는, 다층 입자끼리가 직접 접하는 상태로 되어 있어도 되고, 분산용 입자가 다층 입자 (B) 사이에 개재하는 상태로 되어 있어도 된다.
- [0062] 다층 입자 (B) 와 분산용 입자의 혼합 분말은, 벌크 비중이, 바람직하게는 0.4 ~ 0.6 g/cm<sup>3</sup> 이다. 벌크 비중은, 메스 실린더를 사용한, 탭핑하지 않았을 때의 값이다. 혼합 분말의 벌크 비중이 이 범위에 있으면, 수지 (A) 에 대한 다층 입자 (B) 의 분산성이 좋아진다.

- [0063] 본 발명에서 사용될 경우가 있는 분산용 입자는, 중합체 (C) 로 이루어지는 것인 것이 바람직하다.
- [0064] 중합체 (C) 는, 메틸메타크릴레이트에서 유래하는 단위 (메틸메타크릴레이트 단위로 표기하는 경우가 있다.) 를 필수로 함유하고, 메틸메타크릴레이트와 공중합 가능한 단량체에서 유래하는 단위 (단량체 (d) 단위로 표기하는 경우가 있다.) 를 필요에 따라서 함유하여 이루어지는 것이다. 중합체 (C) 는 비가고 중합체인 것이 바람직하다.
- [0065] 분산용 입자를 구성하는 중합체 (C) 에 함유되는 메틸메타크릴레이트 단위의 양은, 중합체 (C) 의 질량에 대해서, 바람직하게는 80 ~ 100 질량%, 보다 바람직하게는 85 ~ 100 질량% 이다.
- [0066] 메틸메타크릴레이트와 공중합 가능한 단량체 (단량체 (d) 로 표기하는 경우가 있다.) 로는, 층 (a) 를 구성하는 중합체에 함유되는 경우가 있는 단량체 (a) 로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0067] 분산용 입자를 구성하는 중합체 (C) 에 함유되는 단량체 (d) 단위의 양은, 중합체 (C) 의 질량에 대해서, 바람직하게는 0 ~ 20 질량%, 보다 바람직하게는 0 ~ 18 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 15 질량% 이다.
- [0068] 중합체 (C) 는, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정된 중량 평균 분자량이, 바람직하게는 90,000 g/mol 미만, 보다 바람직하게는 70,000 ~ 89,000 g/mol 이다. 중량 평균 분자량은, 표준 폴리메틸메타크릴레이트 환산의 분자량이다. 중합체 (C) 의 중량 평균 분자량은, 중합 개시제 및 연쇄 이동제의 종류나 양 등을 변경함으로써 조절할 수 있다.
- [0069] 중합체 (C) 로 이루어지는 분산용 입자는, 다층 입자 (B) 과 함께 수지 (A) 에 배합하면, 중합체 (C) 와 수지 (A) 가 상용하여, 수지 필름 속에서 입자의 형태를 이루지 않는 것인 것이 바람직하다. 분산용 입자로서 배합되는 중합체 (C) 의 양은, 다층 입자 (B) 에 대해서 질량비 (C/B) 로, 바람직하게는 20/80 ~ 55/45이다.
- [0070] 본 발명에 사용되는 수지 (A) 는, 필름 성형 가능한 중합체 또는 중합체 조성물이면, 특별히 제한되지 않는다. 수지 (A) 로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리노르보르넨 등의 폴리올레핀 수지 ; 폴리스티렌, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 하이 임팩트 폴리스티렌, AS 수지, ABS 수지, AES 수지, AAS 수지, ACS 수지, MBS 수지 등의 스티렌계 수지 ; 메틸메타크릴레이트 중합체, 메틸메타크릴레이트-스티렌 공중합체 등의 메타크릴 수지 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지 ; 나일론 6, 나일론 66, 폴리아미드 엘라스토머 등의 폴리아미드 ; 폴리카보네이트 수지, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 폴리아세탈, 폴리불화비닐리덴, 폴리우레탄, 변성 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌술폰파이드, 실리콘 변성 수지 ; 아크릴 고무, 실리콘 고무 ; SEPS, SEBS, SIS 등의 스티렌계 열가소성 엘라스토머 ; IR, EPR, EPDM 등의 올레핀 고무 등을 들 수 있다. 이것들은 필름 성형 가능한 한에 있어서, 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0071] 본 발명에 바람직하게 사용되는 수지 (A) 는, 메타크릴 수지이고, 보다 바람직하게는, 메틸메타크릴레이트에서 유래하는 단위 (메틸메타크릴레이트 단위로 표기하는 경우가 있다.) 를 메타크릴 수지 (a1) 의 질량에 대해서 80 ~ 100 질량%, 바람직하게는 85 ~ 100 질량% 함유하며, 또한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정된 중량 평균 분자량이 90,000 g/mol 이상, 바람직하게는 90,000 ~ 500,000 g/mol 인 메타크릴 수지 (a1) 이다. 중량 평균 분자량은, 표준 폴리메틸메타크릴레이트 환산의 분자량이다.
- [0072] 메타크릴 수지 (a1) 은, 메틸메타크릴레이트 이외의 단량체에서 유래하는 단위 (단량체 (e) 단위로 표기하는 경우가 있다.) 를 함유하고 있어도 된다.
- [0073] 메틸메타크릴레이트 이외의 단량체 (단량체 (e) 로 표기하는 경우가 있다.) 로는, 층 (a) 를 구성하는 중합체에 함유되는 경우가 있는 단량체 (a) 로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 메타크릴 수지 (a1) 에 함유되는 경우가 있는 단량체 (e) 단위의 양은, 메타크릴 수지 (a1) 의 질량에 대해서, 0 ~ 20 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 15 질량% 이다.
- [0074] 본 발명에 사용되는 메타크릴 수지 (a1) 의 제조 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 라디칼 중합법, 아니온 중합법 등의 공지된 중합법에 의해서 제조할 수 있다. 원하는 특성치 (예를 들어, 중량 평균 분자량 등) 를 갖는 메타크릴 수지는, 중합 조건을 조절함으로써, 구체적으로는, 중합 온도, 중합 시간, 연쇄 이동제의 종류나 양, 중합 개시제의 종류나 양 등을 조절함으로써 얻을 수 있다. 이와 같은 중합 조건의 조절은 당업자에 있어서 관용적인 기술이다.
- [0075] 메타크릴 수지 (a1) 의 제조에 있어서, 라디칼 중합법을 이용할 경우, 현탁 중합법, 피상 중합법, 용액 중합법, 유화 중합법을 선택할 수 있다. 이러한 중합 방법에 있어서, 생산성 및 내열 분해성의 관점에서, 현탁 중합

법, 피상 증합법으로 행하는 것이 바람직하다. 피상 증합법은 연속 유통식으로 행하는 것이 바람직하다. 증합 반응은, 증합 개시제와, 소정의 단량체와, 필요에 따라서 연쇄 이동제 등을 사용하여 이루어진다.

- [0076] 본 발명에 관련된 수치 필름은, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 산화 방지제, 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.
- [0077] 산화 방지제는, 산소 존재하에서 그것 단독으로 수지의 산화 열화 방지에 효과를 갖는 것이다. 예를 들어, 인계 산화 방지제, 힌다드페놀계 산화 방지제, 티오에테르계 산화 방지제 등을 들 수 있다. 이 중에서, 착색에 의한 광학 특성의 열화 방지 효과의 관점에서, 인계 산화 방지제나 힌다드페놀계 산화 방지제가 바람직하고, 인계 산화 방지제와 힌다드페놀계 산화 방지제의 병용이 보다 바람직하다.
- [0078] 인계 산화 방지제와 힌다드페놀계 산화 방지제를 병용할 경우, 인계 산화 방지제/힌다드페놀계 산화 방지제를 질량비로 0.2/1 ~ 2/1 로 사용하는 것이 바람직하고, 0.5/1 ~ 1/1 로 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0079] 인계 산화 방지제로는, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)옥틸포스파이트 (ADEKA 사 제조 ; 상품명 : 아데카스타브 HP-10), 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트 (BASF 사 제조 ; 상품명 : IRUGAFOS168), 3,9-비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸 (ADEKA 사 제조 ; 상품명 : 아데카스타브 PEP-36) 등을 들 수 있다.
- [0080] 힌다드페놀계 산화 방지제로는, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] (BASF 사 제조 ; 상품명 IRGANOX1010), 옥타데실-3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트 (BASF 사 제조 ; 상품명 IRGANOX1076) 등이 바람직하다.
- [0081] 열 열화 방지제로는, 실질상 무산소 상태하에서 고열에 노출되었을 때에 발생하는 폴리머 라디칼을 포착함으로써 수지의 열 열화를 방지할 수 있는 것이다.
- [0082] 그 열 열화 방지제로는, 2-t-부틸-6-(3'-t-부틸-5'-메틸-하이드록시벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트 (스미토모 화학사 제조 ; 상품명 스미라이자 GM), 2,4-디t-아밀-6-(3',5'-디-t-아밀-2'-하이드록시- $\alpha$ -메틸벤질)페닐아크릴레이트 (스미토모 화학사 제조 ; 상품명 스미라이자 GS) 등이 바람직하다.
- [0083] 자외선 흡수제는, 자외선을 흡수하는 능력을 갖는 화합물로서, 주로 광 에너지를 열 에너지로 변환하는 기능을 갖는다고 하는 것이다.
- [0084] 자외선 흡수제로는, 벤조페논류, 벤조트리아졸류, 트리아진류, 벤조에이트류, 살리실레이트류, 시아노아크릴레이트류, 옥살산아닐리드류, 말론산에스테르류, 포르مام딘류 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 벤조트리아졸류, 트리아진류, 또는 파장 380 ~ 450 nm 에 있어서의 몰 흡광 계수의 최대치  $\epsilon_{\max}$  가  $100 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  이하인 자외선 흡수제가 바람직하다.
- [0085] 벤조트리아졸류는 자외선 피조사에 의한 착색 등의 광학 특성 저하를 억제하는 효과가 높기 때문에, 본 발명의 수치 필름을 광학 용도에 적용하는 경우에 사용하는 자외선 흡수제로서 바람직하다. 벤조트리아졸류로는, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀 (BASF 사 제조 ; 상품명 TINUVIN329), 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸)페놀 (BASF 사 제조 ; 상품명 TINUVIN234), 2,2'-메틸렌비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-t-옥틸페놀] (ADEKA 사 제조 ; LA-31) 등이 바람직하다.
- [0086] 또, 파장 380 ~ 450 nm 에 있어서의 몰 흡광 계수의 최대치  $\epsilon_{\max}$  가  $1200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  이하인 자외선 흡수제는, 얻어지는 수치 필름의 변색을 억제할 수 있다. 이와 같은 자외선 흡수제로는, 2-에틸-2'-에톡시-옥살아닐리드 (클라리안트 자판사 제조 ; 상품명 산듀보아 VSU) 등을 들 수 있다.
- [0087] 이들 자외선 흡수제 중, 자외선 피조사에 의한 수치 열화가 억제된다는 관점에서 벤조트리아졸류가 바람직하게 사용된다.
- [0088] 또, 파장 380 nm 이하의 단파장을 효율적으로 흡수하고자 하는 경우에는, 트리아진류의 자외선 흡수제가 바람직하게 사용된다. 이와 같은 자외선 흡수제로는, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-헥실옥시-3-메틸페닐)-1,3,5-트리아진 (ADEKA 사 제조 ; LA-F70) 이나, 그 유연체인 하이드록시페닐트리아진계 자외선 흡수제 (BASF 사 제조 ; TINUVIN477 나 TINUVIN460) 등을 들 수 있다.

- [0089] 또한, 자외선 흡수제의 몰 흡광 계수의 최대치  $\epsilon_{\max}$  는, 다음과 같이 하여 측정한다. 시클로헥산 1 l 에 자외선 흡수제 10.00 mg 을 첨가하고, 욕안에 의한 관찰로 미용해물이 없도록 용해시킨다. 이 용액을 1 cm × 1 cm × 3 cm 의 석영 유리 셀에 주입하고, 히타치 제작소사 제조 U-3410 형 분광 광도계를 사용하여, 파장 380 ~ 450 nm, 광로 길이 1 cm 에서의 흡광도를 측정한다. 자외선 흡수제의 분자량 ( $M_{UV}$ ) 과, 측정된 흡광도의 최대치 ( $A_{\max}$ ) 로부터 다음 식에 의해서 계산하고, 몰 흡광 계수의 최대치  $\epsilon_{\max}$  를 산출한다.
- [0090] 
$$\epsilon_{\max} = [A_{\max}/(10 \times 10^{-3})] \times M_{UV}$$
- [0091] 광 안정제는, 주로 광에 의한 산화로 생성되는 라디칼을 포착하는 기능을 갖는다는 화합물이다. 바람직한 광 안정제로는, 2,2,6,6-테트라알킬피페리딘 골격을 갖는 화합물 등의 힌다드아민류를 들 수 있다.
- [0092] 황제로는, 예를 들어, 스테아르산, 베헤닌산, 스테아로아미드산, 메틸렌비스스테아로아미드, 하이드록시스테아르산트리글리세리드, 파라핀 왁스, 케톤 왁스, 옥틸알코올, 경화유 등을 들 수 있다.
- [0093] 이형제로는, 성형품의 금형으로부터의 분리를 용이하게 하는 기능을 갖는 화합물이다. 이형제로는, 세틸알코올, 스테아릴알코올 등의 고급 알코올류 ; 스테아르산모노글리세라이드, 스테아르산디글리세라이드 등의 글리세린 고급 지방산 에스테르 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 이형제로서, 고급 알코올류와 글리세린 지방산 모노에스테르를 병용하는 것이 바람직하다. 고급 알코올류와 글리세린 지방산 모노에스테르를 병용할 경우, 고급 알코올류/글리세린 지방산 모노에스테르의 질량비가, 2.5/1 ~ 3.5/1 의 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 2.8/1 ~ 3.2/1 의 범위에서 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0094] 고분자 가공 보조제로는, 통상적으로 유화 중합법에 의해서 제조할 수 있는, 0.05 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  의 입자경을 갖는 중합체 입자를 사용할 수 있다. 그 중합체 입자는, 단일 조성비 및 단일 극한 점도의 중합체로 이루어지는 단층 입자여도 되고, 또 조성비 또는 극한 점도가 상이한 2 종 이상의 중합체로 이루어지는 다층 입자여도 된다. 이 중에서도, 내층에 낮은 극한 점도를 갖는 중합체층을 갖고, 외층에 5 dl/g 이상의 높은 극한 점도를 갖는 중합체층을 갖는 2 층 구조의 입자를 바람직한 것으로서 들 수 있다. 고분자 가공 보조제는, 평균 중합도가 3,000 ~ 40,000 인 것이 바람직하고, 극한 점도가 3 ~ 6 dl/g 인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 미즈비시 레이온사 제조 메타브렌 P 시리즈나, 다우 케미컬사 제조의 파라로이드 시리즈를 들 수 있다. 본 발명의 수지 필름에 배합하는 고분자 가공 보조제의 양은, 수지 (A) 100 질량부에 대해서, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하이다. 배합량이 0.1 질량부 이상이면 양호한 가공 특성을 얻을 수 있고, 배합량이 5 질량부 이하이면 표면 평활성이 양호하다.
- [0095] 유기 색소로는, 수지에 대해서는 유해하다고 되어 있는 자외선을 가시 광선으로 변환하는 기능을 갖는 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0096] 광 확산제나 광택 제거제로는, 유리 미립자, 폴리실록산계 가교 미립자, 가교 폴리머 미립자, 탭크, 탄산칼슘, 황산바륨 등을 들 수 있다.
- [0097] 형광체로서, 형광 안료, 형광 염료, 형광 백색 염료, 형광 증백제, 형광 표백제 등을 들 수 있다.
- [0098] 이들 첨가제는, 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 첨가제는, 수지 (A) 를 제조할 때에 첨가해도 되고, 제조된 수지 (A) 에 첨가해도 되며, 후술하는 필름 제조용 수지 콤파운드를 조제할 때에 첨가해도 된다. 본 발명의 수지 필름에 함유되는 첨가제의 합계량은, 필름의 외관 불량을 억제하는 관점에서, 수지 (A) 에 대해서, 바람직하게는 7 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 4 질량% 이하이다.
- [0099] 본 발명의 수지 필름을 제조하기 위해서, 수지 콤파운드를 사용할 수 있다. 필름 제조용 수지 콤파운드는, 예를 들어, 다층 입자 (B) 를 수지 (A) 에 혼련함으로써 얻을 수 있다. 다층 입자 (B) 는 분산용 입자와 혼합하여 혼합 분말로 한 후에, 수지 (A) 와 혼련하는 것이 바람직하다. 혼련은, 예를 들어, 니더 루더, 압출기, 믹싱 롤, 뱅버리 믹서 등의 이미 알려진 혼합 장치 또는 혼련 장치를 사용하여 행할 수 있다. 이 중, 2 축 압출기가 바람직하다. 혼합·혼련시의 온도는, 사용하는 수지 (A) 의 용융 온도 등에 따라서 적절히 조절할 수 있는데, 바람직하게는 110  $^{\circ}\text{C}$  ~ 300  $^{\circ}\text{C}$  이다.
- [0100] 필름 제조용 수지 콤파운드 및 본 발명의 수지 필름에 있어서의 수지 (A) 와 다층 입자 (B) 의 질량비 {(A) : (B)} 는, 바람직하게는 1 : 99 ~ 99 : 1, 보다 바람직하게는 10 : 90 ~ 50 : 50, 더욱 바람직하게는 20 : 80

~ 40 : 60 이다.

- [0101] 필름 제조용 수지 콤파운드는, 수지 (A) 와 다층 입자 (B) 혹은 다층 입자 (B) 와 분산용 입자의 혼합 분말의 용융 혼련을 2 이상의 단계로 나누어 행함으로써도 얻을 수 있다. 예를 들어, 수지 (A) 의 일부와 다층 입자 (B) 혹은 다층 입자 (B) 와 분산용 입자의 혼합 분말을 용융 혼련하여, 목적으로 하는 비율보다 많은 양으로 다층 입자 (B) 를 함유하는 마스터 배치를 얻고, 이어서 이 마스터 배치와 수지 (A) 의 잔부를 용융 혼련하여, 목적으로 하는 비율로 다층 입자 (B) 를 함유하는 수지 콤파운드를 얻을 수 있다. 마스터 배치를 거치는 방법에 의하면, 다층 입자 (B) 의 취급성이 향상되어, 다층 입자 (B) 를 수지 (A) 에 균일하게 분산시키기 쉽다.
- [0102] 필름 제조용 수지 콤파운드는, 230 °C 및 3.8 kg 하중의 조건에서 측정하여 결정되는 멜트 플로 레이트가, 바람직하게는 0.1 ~ 6 g/10 분, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 5 g/10 분, 가장 바람직하게는 1.0 ~ 3 g/10 분이다.
- [0103] 필름 제조용 수지 콤파운드는, 1.0 mm 두께의 헤이즈가, 바람직하게는 1.0 % 이하, 보다 바람직하게는 0.7 % 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 % 이하이다.
- [0104] 상기와 같은 필름 제조용 수지 콤파운드는, 펠릿, 과립, 분말 등의 임의의 형태로 할 수 있다.
- [0105] 본 발명에 관련된 수지 필름은, 그 제법에 의해서 특별히 한정되지 않는다. 바람직한 제법으로서, 다층 입자 (B) 와, 중합체 (C) 로 이루어지는 분산용 입자를 혼합하여 혼합 분말을 얻고, 그 혼합 분말을 수지 (A) 에 혼련하여, 수지 (A) 와 다층 입자 (B) 와 중합체 (C) 를 함유하는 필름용 수지 콤파운드를 얻고, 그 필름용 수지 콤파운드를 필름상으로 성형하는 것을 들 수 있다.
- [0106] 필름상으로 성형하는 방법으로는, 예를 들어, 용액 캐스트법, 용융 유연법, 압출 성형법, 인플레이션 성형법, 블로 성형법 등을 들 수 있다. 이 중, 압출 성형법이 바람직하다. 압출 성형법에 의하면, 투명성이 우수하고, 개선된 인성을 가지며, 취급성이 우수하고, 인성과 표면 경도 및 강성과의 밸런스가 우수한 수지 필름을 얻을 수 있다. 압출기로부터 토출되는 수지 콤파운드의 온도는, 바람직하게는 160 ~ 280 °C, 보다 바람직하게는 220 ~ 270 °C 로 설정한다.
- [0107] 압출 성형법 중, 양호한 표면 평활성, 양호한 경면 광택, 저헤이즈의 필름이 얻어진다는 관점에서, 필름 제조용 수지 콤파운드를 용융 상태에서 T 다이로부터 압출하고, 이어서 그것을 2 개 이상의 경면 롤 또는 경면 벨트로 협지하여 성형하는 것을 포함하는 방법이 바람직하다. 경면 롤 또는 경면 벨트는, 금속 제인 것이 바람직하다. 1 쌍의 경면 롤 또는 경면 벨트 사이의 선압은, 바람직하게는 10 kg/cm 이상, 보다 바람직하게는 30 kg/cm 이상이다.
- [0108] 또, 경면 롤 또는 경면 벨트의 표면 온도는 모두 130 °C 이하인 것이 바람직하다. 또, 1 쌍의 경면 롤 혹은 경면 벨트는, 적어도 일방의 표면 온도가 60 °C 이상인 것이 바람직하다. 이와 같은 표면 온도로 설정하면, 압출기로부터 토출되는 수지 콤파운드를 자연 방랭보다 빠른 속도로 냉각할 수 있고, 표면 평활성이 우수하며 또한 헤이즈가 낮은 본 발명의 수지 필름을 제조하기 쉽다.
- [0109] 본 발명의 수지 필름은 적어도 일 방향으로 연신 처리를 실시한 것이어도 된다. 연신 처리에 의해서, 기계적 강도가 높아져, 잘 균열되지 않는 필름을 얻을 수 있다. 연신 방법은 특별히 한정되지 않고, 1 축 연신, 동시 2 축 연신법, 축차 2 축 연신법, 튜블러 연신법 등을 들 수 있다. 연신시의 온도는, 균일하게 연신할 수 있고, 높은 강도의 필름이 얻어진다는 관점에서, 100 ~ 200 °C 가 바람직하고, 120 °C ~ 160 °C 가 보다 바람직하다. 연신은, 통상적으로 길이 기준으로 100 ~ 5000 %/분으로 행해진다. 면적 연신 배율은, 바람직하게는 1.5 ~ 8 배이다. 연신 후, 열 고정을 실시하거나, 필름을 이완시키거나 함으로써, 열 수축이 적은 필름을 얻을 수 있다.
- [0110] 본 발명의 수지 필름의 두께는, 통상적으로 1 μm 이상 200 μm 이하, 바람직하게는 10 μm 이상 50 μm 이하, 보다 바람직하게는 15 μm 이상 40 μm 이하이다.
- [0111] 본 발명의 수지 필름의 표면에 기능층을 설치해도 된다. 기능층으로는, 가스 배리어층, 하드 코트층, 안티 글레이층, 반사 방지층, 스티킹 방지층, 확산층, 방현층, 정전기 방지층, 방오층, 미립자 등의 미끄러짐 용이성 층, 접착층 등을 들 수 있다. 이들 층은, 화학 증착법, 물리 증착법, 도포법 등의 공지된 방법으로 형성할 수 있다.
- [0112] 본 발명의 수지 필름은, 연필 경도가 높고, 내열성이 높은 것을 특징으로 하며, 여러 분야에서 사용할 수 있다. 예를 들어, 위상차 필름, 편광자 보호 필름, 액정 보호판, 휴대형 정보 단말의 표면재, 휴대형 정보 단말의 표시창 보호 필름, 도광 필름, 은나노 와이어나 카본 나노 튜브를 표면에 도포한 투명 도전 필름, 대전 방지 필

름, 각종 디스플레이의 전면판 용도, IR 컷 필름, 방범 필름, 비산 방지 필름, 가식 필름, 금속 가식 필름, 태양 전지의 백시트, 플렉시블 태양 전지용 프론트 시트, 슈팅크 필름, 인몰드 라벨용 필름, 가스 배리어 필름 등에 사용할 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는, 자동차의 내장재나 가전품의 외장재로서 사용할 수 있다.

[0113] 본 발명의 적층체는, 본 발명의 수지 필름으로 이루어지는 층을 갖고 이루어진다. 본 발명의 적층체는, 예를 들어, 본 발명의 수지 필름을 다른 재료로 이루어지는 물품에 눌러 붙임으로써, 필름 제조용 수지 콤파운드의 용액을 다른 재료로 이루어지는 물품에 도포함으로써, 필름 제조용 수지 콤파운드를 다른 재료로 이루어지는 물품에 피복 용융 성형함으로써, 필름 제조용 수지 콤파운드와 다른 수지 재료를 공압출 성형함으로써, 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 적층체는, 그 일 실시형태로서 적층 필름을 포함한다.

[0114] 다른 재료로는, 특별히 제한은 없고, 목재 재료, 종이 재료, 포(布) 재료, 금속 재료, 수지 재료, 세라믹스 재료 등을 들 수 있다. 다른 수지 재료로는, 폴리카보네이트계 중합체, 염화비닐계 중합체, 불화비닐리덴계 중합체, 메타크릴 수지, ABS 수지, AES 수지, AS 수지 등을 들 수 있다. 다른 재료의 형태는, 필름, 판, 봉, 구체, 직방체 등에 한정되지 않고, 여러 가지의 형태일 수 있다.

[0115] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해서 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0116] (입자경 측정)

[0117] 호리바 제작소 제조 레이저 회절/산란식 입자경 분포 측정 장치 LA-950V2 를 사용하여 측정하였다.

[0118] (중량 평균 분자량 : Mw)

[0119] 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 로 하기의 조건에서 크로마토그램을 측정하고, 표준 폴리메틸메타크릴레이트의 분자량으로 환산한 값을 산출하였다.

[0120] GPC 장치 : 토소 주식회사 제조, HLC-8320

[0121] 검출기 : 시차 굴절률 검출기

[0122] 칼럼 : 토소 주식회사 제조의 TSK gel Super Multipore HZM-M 의 2 개와 Super HZ4000 을 직렬로 연결한 것을 사용하였다.

[0123] 용리제 : 테트라하이드로푸란

[0124] 용리제 유량 : 0.35 ml/분

[0125] 칼럼 온도 : 40 °C

[0126] (내열성)

[0127] ISO-306-B50 에 준거하여, 비커트 연화 온도 (VST) 를 측정하였다.

[0128] (굽힘 백화 내성)

[0129] 두께 100 μm 의 필름을, 상온 (23 °C) 에서 90 도로 절곡하고, 절곡 부분에 있어서의 백화의 유무를 육안으로 관찰하여, 이하의 지표로 평가하였다.

[0130] ○ : 백화 없음

[0131] × : 백화 있음

[0132] (표면 경도)

[0133] JIS K 5400 에 준거하여, 연필 경도 시험을 행하였다.

[0134] (공압출 성형성)

[0135] 메타크릴 수지 (쿠라레사 제조 파라페트 EH) 와 실시예 또는 비교예에서 얻어진 수지 조성물을 공압출 성형하여, 두께 3 mm 의 메타크릴 수지로 이루어지는 층과 두께 50 μm 의 수지 조성물로 이루어지는 층을 갖는 판상 적층체를 제조하였다. 상기 적층체를 육안 관찰하여, 플로 마크 및 계면에 있어서의 백화의 유무를 조사하고, 이하의 지표로 평가하였다.

- [0136] ○ : 플로 마크 및 층 계면의 백화 모두 발생되지 않았다.
- [0137] × : 플로 마크 또는 층 계면의 백화가 발생되었다.
- [0138] [다층 입자 (B-1) 의 제조]
- [0139] 교반기, 온도계, 질소 가스 도입관, 단량체 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 반응기 내에, 탈이온수 150 질량부, 폴리옥시에틸렌트리데실에테르아세트산나트륨 0.10 질량부 및 탄산나트륨 0.05 질량부를 주입하고, 용기 내를 질소 가스로 충분히 치환하여 실질적으로 산소가 없는 상태로 한 후, 내온을 80 °C 로 설정하였다. 그곳에, 과황산칼륨 0.01 질량부를 투입하고, 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 93.9/6.1/0.2 의 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 및 알릴메타크릴레이트로 이루어지는 혼합물 10 질량부를 50 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 30 분간 반응시켰다.
- [0140] 이어서, 동 반응기 내에, 과황산칼륨 0.05 질량부를 투입하여 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 82.2/17.8/4.0 의 n-부틸아크릴레이트, 스티렌 및 알릴메타크릴레이트로 이루어지는 혼합물 50 질량부를 90 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 60 분간 반응시켰다.
- [0141] 이어서, 동 반응기 내에, 과황산칼륨 0.04 질량부를 투입하여 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 94.0/6.0/0.3 의 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 및 n-옥틸메르캡탄으로 이루어지는 혼합물 40 질량부를 30 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 60 분간 반응시켰다. 체적 평균 입자경 110 nm 의 다층 입자 (B-1) 을 함유하는 라텍스를 얻었다. 표 1 에 다층 입자 (B-1) 의 특성 등을 정리하여 나타낸다.
- [0142] [다층 입자 (B-2) 의 제조]
- [0143] 교반기, 온도계, 질소 가스 도입관, 단량체 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 반응기 내에, 탈이온수 150 질량부, 폴리옥시에틸렌트리데실에테르아세트산나트륨 0.11 질량부 및 탄산나트륨 0.05 질량부를 주입하고, 용기 내를 질소 가스로 충분히 치환하여 실질적으로 산소가 없는 상태로 한 후, 내온을 80 °C 로 설정하였다. 그곳에, 과황산칼륨 0.012 질량부를 투입하고, 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 93.9/6.1/0.2 의 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 및 알릴메타크릴레이트로 이루어지는 혼합물 12 질량부를 50 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 30 분간 반응시켰다.
- [0144] 이어서, 동 반응기 내에, 과황산칼륨 0.053 질량부를 투입하여 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 82.2/17.8/4.0 의 n-부틸아크릴레이트, 스티렌 및 알릴메타크릴레이트로 이루어지는 혼합물 53 질량부를 90 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 60 분간 반응시켰다.
- [0145] 이어서, 동 반응기 내에, 과황산칼륨 0.038 질량부를 투입하여 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 94.0/6.0/0.3 의 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 및 n-옥틸메르캡탄으로 이루어지는 혼합물 38 질량부를 30 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 60 분간 반응시켰다. 체적 평균 입자경 100 nm 의 다층 입자 (B-2) 를 함유하는 라텍스를 얻었다. 표 1 에 다층 입자 (B-2) 의 특성 등을 정리하여 나타낸다.
- [0146] [다층 입자 (B-3) 의 제조]
- [0147] 교반기, 온도계, 질소 가스 도입관, 단량체 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 반응기 내에, 탈이온수 150 질량부, 폴리옥시에틸렌트리데실에테르아세트산나트륨 0.08 질량부 및 탄산나트륨 0.05 질량부를 주입하고, 용기 내를 질소 가스로 충분히 치환하여 실질적으로 산소가 없는 상태로 한 후, 내온을 80 °C 로 설정하였다. 그곳에, 과황산칼륨 0.035 질량부를 투입하고, 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 94.0/6.0/0.2/0.1 의 메틸메타크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트 및 n-옥틸메르캡탄으로 이루어지는 혼합물 35 질량부를 50 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 30 분간 반응시켰다.
- [0148] 이어서, 동 반응기 내에, 과황산칼륨 0.045 질량부를 투입하여 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 82.2/17.8/2.0 의 n-부틸아크릴레이트, 스티렌 및 알릴메타크릴레이트로 이루어지는 혼합물 45 질량부를 90 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 60 분간 반응시켰다.
- [0149] 이어서, 동 반응기 내에, 과황산칼륨 0.02 질량부를 투입하여 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 94.0/6.0/0.2 의 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 및 n-옥틸메르캡탄으로 이루어지는 혼합물 20 질량부를

30 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 60 분간 반응시켰다. 체적 평균 입자경 145 nm 의 다층 입자 (B-3) 을 함유하는 라텍스를 얻었다. 표 1 에 다층 입자 (B-3) 의 특성 등을 정리하여 나타낸다.

[0150] [다층 입자 (B-4) 의 제조]

[0151] 교반기, 온도계, 질소 가스 도입관, 단량체 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 반응기 내에, 탈이온수 150 질량부, 폴리옥시에틸렌트리데실에테르아세트산나트륨 0.03 질량부 및 탄산나트륨 0.05 질량부를 주입하고, 용기 내를 질소 가스로 충분히 치환하여 실질적으로 산소가 없는 상태로 한 후, 내온을 80 °C 로 설정하였다. 그곳에, 과황산칼륨 0.01 질량부를 투입하고, 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 93.9/6.1/0.2 의 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 및 알릴메타크릴레이트로 이루어지는 혼합물 10 질량부를 50 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 30 분간 반응시켰다.

[0152] 이어서, 동 반응기 내에, 과황산칼륨 0.05 질량부를 투입하여 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 82.2/17.8/4.0 의 n-부틸아크릴레이트, 스티렌 및 알릴메타크릴레이트로 이루어지는 혼합물 50 질량부를 90 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 60 분간 반응시켰다.

[0153] 이어서, 동 반응기 내에, 과황산칼륨 0.04 질량부를 투입하여 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 94.0/6.0/0.3 의 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 및 n-옥틸메르캅탄으로 이루어지는 혼합물 40 질량부를 30 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 60 분간 반응시켰다. 체적 평균 입자경 220 nm 의 다층 입자 (B-4) 를 함유하는 라텍스를 얻었다. 표 1 에 다층 입자 (B-4) 의 특성 등을 정리하여 나타낸다.

[0154] [다층 입자 (B-5) 의 제조]

[0155] 교반기, 온도계, 질소 가스 도입관, 단량체 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 반응기 내에, 탈이온수 150 질량부, 폴리옥시에틸렌트리데실에테르아세트산나트륨 0.10 질량부 및 탄산나트륨 0.05 질량부를 주입하고, 용기 내를 질소 가스로 충분히 치환하여 실질적으로 산소가 없는 상태로 한 후, 내온을 80 °C 로 설정하였다. 그곳에, 과황산칼륨 0.05 질량부를 투입하고, 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 82.2/17.8/4.0 의 n-부틸아크릴레이트, 스티렌 및 알릴메타크릴레이트로 이루어지는 혼합물 50 질량부를 90 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 60 분간 반응시켰다.

[0156] 이어서, 동 반응기 내에, 과황산칼륨 0.05 질량부를 투입하여 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 94.0/6.0/0.3 의 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 및 n-옥틸메르캅탄으로 이루어지는 혼합물 50 질량부를 30 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 60 분간 반응시켰다. 체적 평균 입자경 110 nm 의 다층 입자 (B-5) 를 함유하는 라텍스를 얻었다. 표 1 에 다층 입자 (B-5) 의 특성 등을 정리하여 나타낸다.

[0157] [다층 입자 (B-6) 의 제조]

[0158] 다층 입자 (B-4) 의 제조 방법에 있어서, 폴리옥시에틸렌트리데실에테르아세트산나트륨의 양을 0.055 질량부에 변경한 것 이외에는 다층 입자 (B-4) 의 제조 방법과 동일한 조작을 행하여, 체적 평균 입자경 140 nm 의 다층 입자 (B-6) 을 함유하는 라텍스를 얻었다. 표 1 에 다층 입자 (B-6) 의 특성 등을 정리하여 나타낸다.

[0159] [분산용 입자 (C-1) 의 제조]

[0160] 교반기, 온도계, 질소 가스 도입관, 단량체 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 반응기 내에, 탈이온수 150 질량부, 폴리옥시에틸렌트리데실에테르아세트산나트륨 0.12 질량부 및 탄산나트륨 0.1 질량부를 주입하고, 용기 내를 질소 가스로 충분히 치환하여 실질적으로 산소가 없는 상태로 한 후, 내온을 80 °C 로 설정하였다. 그곳에, 과황산칼륨 0.01 질량부를 투입하고, 5 분간 교반하였다. 그 후, 질량비 94.0/6.0/0.3 의 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 및 n-옥틸메르캅탄으로 이루어지는 혼합물 100 질량부를 60 분간에 걸쳐 연속적으로 적하하였다. 적하 종료 후, 중합률 98 % 이상이 될 때까지 약 30 분간 반응시켰다. 중량 평균 분자량 (Mw) 이 80,000 g/mol 인 비가교 중합체로 이루어지는 체적 평균 입자경 90 nm 의 분산용 단층 입자 (C-1) 을 함유하는 라텍스를 얻었다. 표 1 에 다층 입자 (C-1) 의 특성 등을 정리하여 나타낸다.

[0161] [메타크릴계 수지 (A-1) 의 제조]

[0162] 메틸메타크릴레이트 94 질량% 및 메틸아크릴레이트 6 질량% 로 이루어지는 혼합물을 현탁 중합법으로 반응시

켰다. 현탁 입자를 응고시켜, 탈수하고, 건조시킴으로써, GPC 에 의한 중량 평균 분자량 (Mw) 이 160,000 g/mol 인 메타크릴계 수지 (A-1) 을 얻었다.

표 1

표1

	다층 입자						분산용 입자
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	C-1
<b>총 (a)</b>	<b>10</b>	<b>12</b>	<b>35</b>	<b>10</b>	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>0</b>
메틸메타크릴레이트 [질량부]	93.9	93.9	94.0	93.9	—	93.9	—
메틸아크릴레이트 [질량부]	6.1	6.1	—	6.1	—	6.1	—
알릴메타크릴레이트 [질량부]	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	—
n-부틸아크릴레이트 [질량부]	—	—	6.0	—	—	—	—
n-옥틸메르캅탄 [질량부]	—	—	0.1	—	—	—	—
<b>총 (b)</b>	<b>50</b>	<b>53</b>	<b>45</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>0</b>
n-부틸아크릴레이트 [질량부]	82.2	82.2	82.2	82.2	82.2	82.2	—
스티렌 [질량부]	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	—
알릴메타크릴레이트 [질량부]	4.0	4.0	2.0	4.0	4.0	4.0	—
<b>총 (c)</b>	<b>40</b>	<b>38</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>40</b>	<b>100</b>
메틸메타크릴레이트 [질량부]	94.0	94.0	94.0	94.0	94.0	94.0	94.0
메틸아크릴레이트 [질량부]	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
n-옥틸메르캅탄 [질량부]	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
<b>총 질량비 (a)/(b)/(c)</b>	<b>10/50/40</b>	<b>12/53/38</b>	<b>35/45/20</b>	<b>10/50/40</b>	<b>0/50/50</b>	<b>10/50/40</b>	<b>0/0/100</b>
<b>체적 평균 입자경 (nm)</b>	<b>110</b>	<b>100</b>	<b>145</b>	<b>220</b>	<b>110</b>	<b>140</b>	<b>90</b>

[0163]

[0164]

<실시에 1>

[0165]

다층 입자 (B-1) 60 질량부를 함유하는 라텍스와 분산용 입자 (C-1) 40 질량부를 함유하는 라텍스를 혼합하였다. 얻어진 혼합 라텍스를 -30 °C 에서 4 시간에 걸쳐 동결시켰다. 동결물을 2 배량의 90 °C 의 물에 투입하고, 용해시켜, 슬러리를 얻었다. 그 슬러리를 20 분간 90 °C 로 유지하고, 이어서 탈수하였다. 얻어진 고형분을 80 °C 에서 건조시켜 벌크 비중 0.52 g/cm<sup>3</sup> 의 수지 분말 (b1) 을 얻었다. 이 수지 분말 (b1) 을, 40 φ 벤트 형성 단축 압출기를 사용하여 250 °C 에서 성형하고, 펠릿상의 수지 조성물 (1) 을 얻었다. 그 수지 조성물 (1) 을 사출 성형하고, 얻어진 성형체 (1) 의 비커트 연화 온도 (VST1) 를 측정하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0166]

수지 분말 (b1) 100 질량부와 메타크릴 수지 (A-1) 200 질량부를 슈퍼 믹서로 혼합시켰다. 얻어진 혼합물을 40 φ 벤트 형성 단축 압출기를 사용하여 240 °C 에서 성형하고, 펠릿상의 수지 조성물 (2) 를 얻었다.

[0167]

수지 조성물 (2) 를 사출 성형하고, 얻어진 성형체 (2) 의 비커트 연화 온도 (VST2) 를 측정하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0168]

수지 조성물 (2) 에 대해서 굽힘 백화 내성, 연필 경도 및 공압출 성형성의 평가 시험을 행하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0169]

<실시에 2>

[0170]

다층 입자 (B-1) 을 함유하는 라텍스를 다층 입자 (B-2) 를 함유하는 라텍스로 변경한 것 이외에는, 실시에 1 과 동일한 방법으로 평가 시험을 행하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0171]

<실시에 3>

[0172]

다층 입자 (B-1) 을 함유하는 라텍스를 다층 입자 (B-6) 를 함유하는 라텍스로 변경한 것 이외에는, 실시에 1

과 동일한 방법으로 평가 시험을 행하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0173] <비교예 1>

[0174] 다층 입자 (B-1) 을 함유하는 라텍스를 다층 입자 (B-3) 을 함유하는 라텍스로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가 시험을 행하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0175] <비교예 2>

[0176] 다층 입자 (B-1) 을 함유하는 라텍스를 다층 입자 (B-4) 를 함유하는 라텍스로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가 시험을 행하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0177] <비교예 3>

[0178] 다층 입자 (B-1) 을 함유하는 라텍스를 다층 입자 (B-5) 를 함유하는 라텍스로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가 시험을 행하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

**표 2**

표 2

	실시예			비교예		
	1	2	3	1	2	3
다층 입자 [질량부]						
B-1	60					
B-2		60				
B-3				60		
B-4					60	
B-5						60
B-6			60			
분산용 입자 [질량부]						
C-1	40	40	40	40	40	40
수지 [질량부]						
A-1	200	200	200	200	200	200
내열성 VST1 [°C]	94	93	92	85	90	83
VST2 [°C]	101	100	101	97	101	95
굽힘 백화 내성	○	○	○	○	×	○
연필 경도	3H	3H	3H	2H	H	H
공압출 성형성	○	○	○	○	○	○

\*VST1: 다층 입자와 분산용 입자 C-1 로 이루어지는 혼합 분말로 이루어지는 조성물 (1) 로부터 얻어진 성형체 (1) 의 비커트 연화 온도

\*VST2: 다층 입자와 분산용 입자 C-1 로 이루어지는 혼합 분말과 수지 A-1 로 이루어지는 조성물 (2) 로부터 얻어진 성형체 (2) 의 비커트 연화 온도

[0179]