

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6638397号
(P6638397)

(45) 発行日 令和2年1月29日 (2020.1.29)

(24) 登録日 令和2年1月7日 (2020.1.7)

(51) Int. Cl.	F 1
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 A
B 3 2 B 27/42 (2006.01)	B 3 2 B 27/42

請求項の数 14 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2015-559065 (P2015-559065)	(73) 特許権者	000006035
(86) (22) 出願日	平成27年11月20日 (2015.11.20)		三菱ケミカル株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/082708		東京都千代田区丸の内1-1-1
(87) 国際公開番号	W02016/084740	(74) 代理人	100165179
(87) 国際公開日	平成28年6月2日 (2016.6.2)		弁理士 田▲崎▼ 聡
審査請求日	平成30年8月3日 (2018.8.3)	(74) 代理人	100152146
(31) 優先権主張番号	特願2014-238335 (P2014-238335)		弁理士 伏見 俊介
(32) 優先日	平成26年11月26日 (2014.11.26)	(74) 代理人	100140774
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 大浪 一徳
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルム、保護フィルム、メラミン化粧板表面保護用フィルム、及びメラミン化粧板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル樹脂組成物 (A) からなる樹脂層 (I) と、
 酸無水物共重合体 (C - 1) とアクリルゴム粒子 (C - 2) を含有する樹脂組成物 (C)
 からなる樹脂層 (II) と、を備え、
 前記樹脂層 (II) の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $9 \mu\text{m}$ 以下であり、
 前記樹脂組成物 (C) のガラス転移温度が 50 以上 105 以下である積層フィルム。

【請求項 2】

前記共重合体 (C - 1) 中の、酸無水物構造を有する単量体単位の含有率が、樹脂組成物 (C) 100 質量% に対して 4 質量% 以上である、請求項 1 に記載の積層フィルム。

【請求項 3】

前記アクリルゴム粒子 (C - 2) の平均粒子径が $0.15 \mu\text{m}$ 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の積層フィルム。

【請求項 4】

厚さが $40 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の積層フィルム。

【請求項 5】

トリアジン系紫外線吸収剤を含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の積層フィルム。

【請求項 6】

前記樹脂層（Ⅰ）に離型剤を含有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の積層フィルム。

【請求項 7】

前記樹脂層（Ⅰ）の 100 における貯蔵弾性率が 1 MPa 以上 500 MPa 以下である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の積層フィルム。

【請求項 8】

前記樹脂層（ⅠⅠ）のゲル分率が 5 % 以上 30 % 以下である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の積層フィルム。

【請求項 9】

前記樹脂層（ⅠⅠ）のゲル分率が 45 % 以上 80 % 以下である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の積層フィルム。

10

【請求項 10】

前記樹脂層（ⅠⅠ）の厚さが 2 μm 以上 8 μm 以下である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の積層フィルム。

【請求項 11】

アクリル樹脂組成物（A）からなる樹脂層（Ⅰ）と、
酸無水物共重合体（C-1）とアクリルゴム粒子（C-2）を含有する樹脂組成物（C）からなる樹脂層（ⅠⅠ）と、を備え、

前記樹脂層（ⅠⅠ）の厚さが 0.5 μm 以上 9 μm 以下であり、
前記樹脂層（Ⅰ）の 100 における貯蔵弾性率が 1 MPa 以上 500 MPa 以下である積層フィルム。

20

【請求項 12】

請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の積層フィルムを備える保護フィルム。

【請求項 13】

請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の積層フィルムを備えるメラミン化粧板表面保護用フィルム。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の積層フィルムと、メラミン基材とが、樹脂層（Ⅰ）、樹脂層（ⅠⅠ）、メラミン基材の順に積層されたメラミン化粧板。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂積層フィルム及びその製造方法、並びにメラミン化粧板に関する。

本願は、2014年11月26日に、日本に出願された特願2014-238335号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

アクリル樹脂フィルムは透明性や耐候性に優れ、表面硬度も高いことから、例えば、電気製品の光学部品、自動車の内装部品、看板、建材等、屋内又は屋外用途の各種成形品に貼合して、表面を保護するフィルムとして好ましく用いられている。また、アクリル樹脂フィルムの表面に反射防止処理や防汚処理等の表面処理を施して、これを成形品に貼合することにより、成形品に反射防止性や防汚性等の表面機能を付与することもできる。

40

【0003】

これらの貼合用アクリル樹脂フィルムをアクリル樹脂との接着性に乏しい基材に対して貼合する場合、接着剤、プライマー等を用いると工数と手間がかかるため、コスト面で不利である。そのため、アクリル樹脂フィルムに反応性置換基を導入する等して、接着性を付与したアクリル樹脂フィルムが開発されてきた。

【0004】

例えば特許文献1には、反応性置換基を有する単量体を共重合成分として含む重合体を含有した、接着性に優れるフィルムが開示されている。また、特許文献2及び3には、酸

50

無水物を有する重合体により形成されるアクリル樹脂フィルムが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2007-506574号公報

【特許文献2】特開2009-196151号公報

【特許文献3】特開2013-231169号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

しかしながら、基材との接着性を付与するために反応性置換基を導入した場合、アクリル樹脂フィルムの耐水白化性や外観が不十分となる場合がある。また、耐水白化性や外観を良好にしようとする、接着性が不十分となる場合がある。そこで、本発明の目的は、貼合性に優れ、耐水白化性及び外観に優れたアクリル樹脂積層フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は鋭意研究を行なった結果、特定の組成を有する2種の樹脂層を組み合わせることにより、前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

20

即ち、本発明は以下の[1]～[14]の特徴を有する。

[1] アクリル樹脂組成物(A)からなる樹脂層(I)と、
酸無水物共重合体(C-1)とアクリルゴム粒子(C-2)を含有する樹脂組成物(C)
からなる樹脂層(II)と、を備え、
前記樹脂層(II)の厚さが0.5 μm以上9 μm以下であり、
前記樹脂組成物(C)のガラス転移温度が50 以上105 以下である積層フィルム

。
[2] 前記共重合体(C-1)中の、酸無水物構造を有する単量体単位の含有率が、樹脂組成物(C)100質量%に対して4質量%以上である、[1]に記載の積層フィルム

30

。
[3] 前記アクリルゴム粒子(C-2)の平均粒子径が0.15 μm以上である、[1]
]又は[2]に記載の積層フィルム。

[4] 厚さが40 μm以下である、[1]～[3]のいずれか1項に記載の積層フィルム。

[5] トリアジン系紫外線吸収剤を含有する、[1]～[4]のいずれか1項に記載の積層フィルム。

[6] 前記樹脂層(I)に離型剤を含有する、[1]～[5]のいずれか1項に記載の積層フィルム。

[7] 前記樹脂層(I)の100 における貯蔵弾性率が1～500 MPaである、[1]
]～[6]のいずれか1項に記載の積層フィルム。

40

[8] 前記樹脂層(II)のゲル分率が5～30%である、[1]～[7]のいずれか1項に記載の積層フィルム。

[9] 前記樹脂層(II)のゲル分率が45～80%である、[1]～[7]のいずれか1項に記載の積層フィルム。

[10] 前記樹脂層(II)の厚さが2 μm以上8 μm以下である、[1]～[9]のいずれか1項に記載の積層フィルム。

[11] アクリル樹脂組成物(A)からなる樹脂層(I)と、
酸無水物共重合体(C-1)とアクリルゴム粒子(C-2)を含有する樹脂組成物(C)
からなる樹脂層(II)と、を備え、
前記樹脂層(II)の厚さが0.5 μm以上9 μm以下であり、

50

前記樹脂層（Ⅰ）の１００における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下である積層フィルム。

〔１２〕〔１〕～〔１１〕のいずれか１項に記載の積層フィルムを備える保護フィルム。

〔１３〕〔１〕～〔１１〕のいずれか１項に記載の積層フィルムを備えるメラミン化粧板表面保護用フィルム。

〔１４〕〔１〕～〔１１〕のいずれか１項に記載の積層フィルムと、メラミン基材とが、樹脂層（Ⅰ）、樹脂層（Ⅱ）、メラミン基材の順に積層されたメラミン化粧板。

【発明の効果】

【０００９】

本発明によれば、貼合性に優れ、耐水白化性及び外観に優れる積層フィルムを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

〔積層フィルム〕

本発明の積層フィルムは、アクリル樹脂組成物（Ａ）又はフッ素系樹脂組成物（Ｂ）からなる樹脂層（Ⅰ）と、酸無水物共重合体（Ｃ－１）とアクリルゴム粒子（Ｃ－２）を含有する樹脂組成物（Ｃ）からなる樹脂層（Ⅱ）とを備える。

ここで、樹脂層（Ⅱ）を構成する樹脂組成物（Ｃ）は、基材との接着性を発現するための酸無水物基を有している。このため、本発明に係る積層フィルムを貼合用途に用いる場合には、樹脂組成物（Ｃ）からなる樹脂層（Ⅱ）を被貼合体側に向けて貼合層とし、アクリル樹脂組成物（Ａ）又はフッ素系樹脂組成物（Ｂ）からなる樹脂層（Ⅰ）を被貼合体とは反対側に向けて表面層とするのが好ましい。

【００１１】

〔樹脂層（Ⅰ）〕

本発明の樹脂層（Ⅰ）は、アクリル樹脂組成物（Ａ）又はフッ素系樹脂組成物（Ｂ）からなる。

樹脂層（Ⅰ）は、離型剤を含有することが好ましい。具体的には、後述する添加剤（Ｄ－１）又は（Ｄ－２）として離型剤を選択することで実現される。離型剤の種類、量については後述する。

【００１２】

樹脂層（Ⅰ）は、１００における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下であることが好ましい。樹脂層（Ⅰ）の１００における貯蔵弾性率は、１０ＭＰａ以上２００ＭＰａ以下がより好ましく、３０ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下が更に好ましい。

【００１３】

１００における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上であれば、積層板の耐熱性が良好となり、５００ＭＰａ以下であれば、エンボス形状を熱プレスにより転写する際にエンボス形状の転写性が良好となり、外観の良好な積層板を作成することができる。

メラミン化粧板は通常１６０以上の温度で熱プレスして作成するが、大面積の積層板を数多く同時に積層してプレスする際には、部位により温度が不均一となり１００前後の低温部分が生じる場合がある。そのような場合でも、１００における貯蔵弾性率が５００ＭＰａ以下であれば良好な外観の積層板を得ることができる。

【００１４】

〔アクリル樹脂組成物（Ａ）〕

本発明のアクリル樹脂組成物（Ａ）は、フィルム生産性及び取扱い性の観点からアクリルゴム粒子（Ａ－１）を含有することが好ましく、例えば、アクリルゴム粒子（Ａ－１）と、熱可塑性重合体（Ａ－２）と、添加剤（Ｄ－１）とを含有することができる。特に、アクリル樹脂組成物（Ａ）は、（Ａ－１）と（Ａ－２）との合計１００質量％に対して、（Ａ－１）を５．５質量％以上１００質量％以下、（Ａ－２）を０質量％以上９４．５質量％以下含み、更に、（Ａ－１）と（Ａ－２）との合計１００質量部に対して、添加剤（

10

20

30

40

50

D - 1) を 0 質量部以上 20 質量部以下含有することが好ましい。

【0015】

アクリルゴム粒子 (A - 1) の含有率が 5 . 5 質量 % 以上であれば、樹脂層 (I) に靱性がより付与され、アクリル樹脂積層フィルム生産時にフィルム切れが起こりにくく、生産性が良好である。また、アクリル樹脂積層フィルム使用時の取扱い性が良好である。アクリル樹脂組成物 (A) は、(A - 1) と (A - 2) との合計 100 質量 % に対して、(A - 1) を 10 質量 % 以上 100 質量 % 以下、(A - 2) を 0 質量 % 以上 90 質量 % 以下含むことがより好ましく、(A - 1) を 15 質量 % 以上 100 質量 % 以下、(A - 2) を 0 質量 % 以上 85 質量 % 以下含むことが更に好ましい。また、アクリル樹脂組成物 (A) は、(A - 1) と (A - 2) との合計 100 質量部に対して、添加剤 (D - 1) を 0 . 1 質量部以上 10 質量部以下含有することがより好ましく、1 質量部以上 8 質量部以下含有することが更に好ましい。尚、アクリル樹脂組成物 (A) は、熱可塑性重合体 (A - 2) 及び添加剤 (D - 1) を含まなくてもよい。

10

【0016】

[アクリルゴム粒子 (A - 1)]

アクリルゴム粒子 (A - 1) は、アクリル樹脂を含む粒子であれば特に限定されない。しかしながら、アクリルゴム粒子 (A - 1) は、内層としての弾性共重合体 (a - 1) を含む層上に、外層としての硬質重合体 (a - 2) を含む層が形成された 2 層以上の多層構造を有するアクリルゴム粒子であることが好ましい。

特に、アクリルゴム粒子 (A - 1) は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分として得られる 1 層又は 2 層以上の構造を有する内層としての弾性共重合体 (a - 1) を含む層上に、メタクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体をグラフト重合して得られる 1 層又は 2 層以上の構造を有する外層としての硬質重合体 (a - 2) を含む層が形成された、2 層以上の多層構造を有するアクリルゴム粒子であることが好ましい。

20

また、アクリルゴム粒子 (A - 1) は、弾性共重合体 (a - 1) を含む層と硬質重合体 (a - 2) を含む層との間に、中間重合体 (a - 3) を含む層を 1 層以上備えていてもよい。

アクリルゴム粒子 (A - 1) 中の弾性共重合体 (a - 1) の含有率は、10 質量 % 以上 90 質量 % 以下が好ましく、20 質量 % 以上 70 質量 % 以下がより好ましい。アクリルゴム粒子 (A - 1) 中の硬質重合体 (a - 2) の含有率は、10 質量 % 以上 90 質量 % 以下が好ましく、30 質量 % 以上 70 質量 % 以下がより好ましい。アクリルゴム粒子 (A - 1) 中の中間重合体 (a - 3) の含有率は、0 質量 % 以上 35 質量 % 以下が好ましく、0 質量 % 以上 20 質量 % 以下がより好ましい。また、前記含有率が 35 質量 % 以下の場合、最終重合体のバランスが良好である。

30

【0017】

弾性共重合体 (a - 1) は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含む単量体組成物を重合して得られる重合体であることが好ましい。尚、(メタ)アクリル酸はアクリル酸又はメタクリル酸を示す。弾性共重合体 (a - 1) は、アクリル酸アルキルエステルを含む単量体組成物を重合して得られる重合体であることがより好ましい。

前記単量体組成物は、更に、(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体、架橋性単量体を含んでもよい。例えば、弾性共重合体 (a - 1) は、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル及び炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを 80 質量 % 以上 100 質量 % 以下、(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体を 0 質量 % 以上 20 質量 % 以下、並びに、架橋性単量体を 0 質量 % 以上 10 質量 % 以下含むことができる (合計 100 質量 %)。

40

【0018】

炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸 n - オクチルが好ましく、Tg の低いアクリル酸アルキルエステルがより好ましい。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用して

50

もよい。

【0019】

前記アクリル酸アルキルエステルは、弾性共重合体 (a - 1) を構成する単量体の主成分として用いられる。具体的には、アクリル酸アルキルエステルの使用量は、弾性共重合体 (a - 1) を構成する全単量体に対し 30 質量%以上 99.9 質量%以下が好ましい。前記使用量が 30 質量%以上である場合、フィルムの成形性が良好である。前記使用量は 50 質量%以上 95 質量%以下がより好ましい。

尚、前記使用量の範囲は、弾性共重合体 (a - 1) が 2 層以上の構造を有する場合には、弾性共重合体 (a - 1) の全体としてのアクリル酸アルキルエステルの使用量を示す。例えば、弾性共重合体 (a - 1) をハード芯構造にする場合には、1 層目 (芯部) のアクリル酸アルキルエステルの使用量を 30 質量%未満にすることもできる。

10

【0020】

炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルが挙げられる。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。メタクリル酸アルキルエステルの使用量は、弾性共重合体 (a - 1) を構成する全単量体に対し 0 質量%以上 69.9 質量%以下が好ましく、0 質量%以上 40 質量%以下がより好ましい。

【0021】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体としては、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な、他のビニル単量体が挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体としては、例えば、スチレン、アクリロニトリルが挙げられる。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体を用いる場合、その使用量は、弾性共重合体 (a - 1) を構成する全単量体に対し 0 質量%以上 69.9 質量%以下が好ましく、0 質量%以上 20 質量%以下がより好ましい。

20

【0022】

前記架橋性単量体としては、例えば、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸 1, 3 - ブチレングリコール、ジメタクリル酸 1, 4 - ブチレングリコール、ジメタクリル酸プロピレングリコール、グラフト交叉剤が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。架橋性単量体の使用量は、弾性共重合体 (a - 1) を構成する全単量体に対し 0.1 質量%以上 10 質量%以下が好ましく、0.5 質量%以上 5 質量%以下がより好ましい。アクリルゴム粒子 (A - 1) の安定性の点で、架橋性単量体としてグラフト交叉剤を用いることが好ましい。

30

【0023】

前記グラフト交叉剤としては、例えば、 α , β - 不飽和カルボン酸又は不飽和ジカルボン酸のアリルエステル、メタリルエステル又はクロチルエステル; トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートが挙げられる。これらの中では、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等のアリルエステルが好ましく、メタクリル酸アリルが優れた効果を有するためより好ましい。

40

このようなグラフト交叉剤は、主として、そのエステルの共役不飽和結合が、アリル基、メタリル基又はクロチル基よりもはるかに早く反応し、化学的に結合する。そして、遅く反応するアリル基、メタリル基又はクロチル基の大部分は、次層重合体の重合中に有効に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。

【0024】

硬質重合体 (a - 2) は、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、及び、(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体を重合して得られる重合体であることが好ましい。例えば、硬質重合体 (a - 2) は、弾性共重合体 (a - 1) の存在下、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル 51 質量%以上 100 質量%以下、及び、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステ

50

ル、又は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体0質量%以上49質量%以下からなる単量体を重合して得られる。炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、及び、(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体としては、弾性共重合体(a-1)の重合に用いる単量体と同様の単量体を用いることができる。

【0025】

中間重合体(a-3)としては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体、架橋性単量体を含む単量体組成物を重合して得られる重合体が好ましい。中間重合体(a-3)としては、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体、架橋性単量体を含む単量体組成物を重合して得られる重合体がより好ましい。例えば、中間重合体(a-3)としては、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルを10質量%以上90質量%以下、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルを90質量%以上10質量%以下、(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体を0質量%以上20質量%以下、及び、架橋性単量体を0質量%以上10質量%以下含むことができる(合計100質量%)。

【0026】

中間重合体(a-3)に用いる各単量体は、弾性共重合体(a-1)の重合に用いる単量体と同様の単量体を用いることができる。また、中間重合体(a-3)におけるアクリル酸アルキルエステルの含有率(モノマー構成比率)は、弾性共重合体(a-1)におけるアクリル酸アルキルエステルの含有率よりも低く、硬質重合体(a-2)におけるアクリル酸アルキルエステルの含有率よりも高いことが好ましい。

【0027】

アクリルゴム粒子(A-1)の平均粒子径は、0.01 μ m以上0.5 μ m以下が好ましく、0.08 μ m以上0.3 μ m以下がより好ましい。特に製膜性の観点から、前記平均粒子径は0.08 μ m以上が好ましい。尚、前記平均粒子径は、後述する方法により測定した値である。

【0028】

アクリルゴム粒子(A-1)の製造方法としては、特に限定されない。弾性共重合体(a-1)及び硬質重合体(a-2)の製造方法としては、例えば、乳化重合法を用いることができる。また、乳化重合後、最外層を構成する重合体の重合時に、懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合によっても製造できる。重合温度は、用いる重合開始剤の種類や量によって適宜選択されるが、40以上120以下が好ましく、60以上95以下がより好ましい。重合開始剤としては、公知の重合開始剤を使用できる。重合開始剤は、水相及び単量体相のいずれか一方、又は双方に添加することができる。

【0029】

乳化重合法に使用できる乳化剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤が挙げられるが、アニオン系界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としては、例えば、オレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム等のカルボン酸塩系界面活性剤；ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩系界面活性剤；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム等のリン酸エステル塩系界面活性剤が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0030】

乳化重合によって得られる重合体ラテックスは、例えば、目開きが100 μ m以下のフィルターで濾過し、その後、酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法等の方法により分離回収することができる。酸凝固法には、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有

10

20

30

40

50

機酸を使用できる。塩凝固法には、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム等の無機塩、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の有機塩を使用できる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。分離回収した重合体に対し、更に、洗浄、脱水、乾燥等を行なうことにより、アクリルゴム粒子(A-1)が得られる。

【0031】

[熱可塑性重合体(A-2)]

熱可塑性重合体(A-2)は、アクリルゴム粒子(A-1)以外の熱可塑性重合体であり、メタクリル酸アルキルエステルを主成分として得られる重合体であることが好ましい。熱可塑性重合体(A-2)としては、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、及び、(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体を重合して得られる重合体がより好ましい。例えば、熱可塑性重合体(A-2)としては、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル50質量%以上99.9質量%以下、アクリル酸アルキルエステル0.1質量%以上50質量%以下、及び、(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体0質量%以上49.9質量%以下の合計100質量%を重合して得られる重合体を用いることができる。

10

【0032】

前記メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルが挙げられる。この中では、メタクリル酸メチルが好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0033】

アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0034】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体としては、例えば、スチレン等の芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0035】

熱可塑性重合体(A-2)の製造方法は、特に限定されず、例えば、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等の各種重合法を用いることができる。重合時に、連鎖移動剤、その他の重合助剤等を用いてもよい。連鎖移動剤は特に限定されないが、メルカプタン類が好ましい。

30

【0036】

熱可塑性重合体(A-2)の質量平均分子量は、フィルム原料樹脂の溶融時に適度な伸びが生じ、製膜性が良好である観点から、300,000以下であることが好ましい。また、前記質量平均分子量は、フィルムが脆くならないためにフィルム製膜時及び取扱い時にフィルム切れが起きにくくなる観点から、10,000以上であることが好ましい。尚、前記質量平均分子量は後述する方法により測定した値である。

40

【0037】

[添加剤(D-1)]

添加剤(D-1)は、アクリルゴム粒子(A-1)及び熱可塑性重合体(A-2)以外の化合物であり、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃向上剤、発泡剤、充填剤、着色剤、紫外線吸収剤が挙げられる。

【0038】

これらの中では、添加剤(D-1)としては、フィルムの製膜性を確保する観点から加工助剤が好ましい。加工助剤は特に限定されないが、熱可塑性重合体からなる加工助剤が好ましく、メタクリル酸メチルと、メタクリル酸メチル以外の単量体とを重合して得られる重合体がより好ましい。

50

加工助剤としては、例えば、メタクリル酸メチル 50 質量%以上 100 質量%以下と、メタクリル酸メチル以外の単量体 0 質量%以上 50 質量%以下との合計 100 質量%を重合して得られる重合体を用いることができる。加工助剤を用いることによってフィルムの製膜性が向上するため、特に高いレベルでの厚み精度や製膜速度が必要となる場合に有効である。

熱可塑性重合体からなる加工助剤の質量平均分子量は、厚み精度が良好なフィルムが得られる観点から 400,000 以上が好ましく、500,000 以上 5,000,000 以下がより好ましく、700,000 以上 2,000,000 以下が更に好ましい。尚、質量平均分子量は後述する方法により求めた値である。

【0039】

10

メタクリル酸メチル以外の単量体としては、例えば、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸メチル以外のメタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0040】

熱可塑性重合体からなる加工助剤の製造方法としては、乳化重合法が好ましい。熱可塑性重合体からなる加工助剤は、例えば乳化重合法によって製造した重合体ラテックスを、各種凝固剤により分離回収する、又は噴霧乾燥により固形分を分離回収することにより得ることができる。

【0041】

20

加工助剤の使用量は、アクリルゴム粒子 (A - 1) と熱可塑性重合体 (A - 2) との合計 100 質量部に対して、0 質量部以上 20 質量部以下であることが好ましい。前記使用量が 20 質量部以下である場合、アクリル樹脂組成物 (A) の粘度が適度となり、良好なフィルム製膜性が得られる。

【0042】

また、基材を保護するために耐候性を付与する観点から、添加剤 (D - 1) が紫外線吸収剤であることが好ましい。

前記紫外線吸収剤の分子量は、300 以上が好ましく、400 以上がより好ましい。前記分子量が 300 以上である場合、射出成形金型内で真空成形又は圧空成形を施す際に紫外線吸収剤が揮発しにくく、金型汚れが発生しにくい。紫外線吸収剤の種類は特に限定されないが、分子量 400 以上のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、分子量 400 以上のトリアジン系紫外線吸収剤が好ましい。

30

【0043】

分子量 400 以上のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、市販品では、例えば「チヌピン 234」(商品名、チバガイギー社製)、「アデカスタブ LA - 31」(商品名、(株)ADEKA 製)が挙げられる。分子量 400 以上のトリアジン系紫外線吸収剤としては、市販品では、例えば「チヌピン 1577」(商品名、チバガイギー社製)が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。前記紫外線吸収剤の添加量は、耐候性の観点から、アクリルゴム粒子 (A - 1) と熱可塑性重合体 (A - 2) との合計 100 質量部に対して、0 質量部以上 20 質量部以下が好ましく、1 質量部以上 5 質量部以下がより好ましい。

40

【0044】

また、耐候性をより向上させる観点から、ヒンダードアミン系の光安定剤等のラジカル捕捉剤を紫外線吸収剤と併用することが好ましい。前記ラジカル捕捉剤としては、市販品では、例えば、「アデカスタブ LA - 57」、「アデカスタブ LA - 62」、「アデカスタブ LA - 67」、「アデカスタブ LA - 63」、「アデカスタブ LA - 68」(以上いずれも商品名、(株)ADEKA 製)；「サノール LS - 770」、「サノール LS - 765」、「サノール LS - 292」、「サノール LS - 2626」、「サノール LS - 1114」、「サノール LS - 744」(以上いずれも商品名、三共ライフテック(株)製)が挙げられる。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用しても

50

よい。前記ラジカル捕捉剤の添加量は、耐ブリードアウト性の観点から、アクリルゴム粒子（A - 1）と熱可塑性重合体（A - 2）との合計100質量部に対して、0質量部以上10質量部以下が好ましく、0.2質量部以上5質量部以下がより好ましい。

【0045】

また、積層板をプレスにより作成する際の、プレス板との貼り付きを防止する観点から、添加剤（D - 1）が離型剤であることが好ましい。

離型剤としては、シリコン系化合物、フッ素系化合物、アルキルアルコール、アルキルカルボン酸が挙げられる。中でも、入手の容易さと経済性の面から、アルキルカルボン酸が好ましい。

離型剤として用いられるアルキルカルボン酸としては、例えば、リノール酸、バクセン酸、ステアリン酸、オレイン酸、マルガリン酸、パルミトレイン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0046】

前記離型剤の添加量は、プレス板との貼り付き防止の観点から、アクリルゴム粒子（A - 1）と熱可塑性重合体（A - 2）との合計100質量部に対して、0.01質量部以上2質量部以下が好ましく、0.1質量部以上0.5質量部以下がより好ましい。

【0047】

[フッ素系樹脂組成物（B）]

本発明のフッ素系樹脂組成物（B）は、フッ素系樹脂（B - 1）と、熱可塑性重合体（B - 2）と、添加剤（D - 2）とを含有することができる。

20

フッ素系樹脂組成物（B）は、（B - 1）と（B - 2）との合計100質量％に対して、（B - 1）を60質量％以上95質量％以下、（B - 2）を5質量％以上40質量％以下含み、更に、（B - 1）と（B - 2）との合計100質量部に対して、添加剤（D - 2）を0質量部以上20質量部以下含有することが好ましい。

【0048】

フッ素系樹脂（B - 1）の含有率が60質量％以上であれば、樹脂層（I）に耐薬品性が付与され、積層フィルム及び、積層フィルムを積層した成形品の耐薬品性が良好となる。

熱可塑性重合体（B - 2）の含有率が40質量％以下であれば、樹脂層（I）に耐薬品性付与され、積層フィルム及び、積層フィルムを積層した成形品の耐薬品性が良好となる。

30

耐薬品性の観点からは、フッ素系樹脂（B - 1）の含有量は高いほどよい。一方で、（B - 1）にポリフッ化ビニリデン等の結晶性高分子を用いた場合、結晶化収縮又は樹脂層（II）との熱収縮率の差により積層フィルムにカールが生じて、取扱い性に問題が生じる可能性があり、（B - 2）を添加することでカールを抑制し積層フィルムの取扱い性を良好なものとすることができる。カール抑制の観点からは（B - 2）の含有量が高いほどよい。

【0049】

また、（B - 1）にポリフッ化ビニリデン等の比較的柔らかい樹脂を用い、（B - 2）にポリメタクリル酸メチル等の比較的硬い樹脂を用いた場合、（B - 2）を添加することで表面硬度が上昇し、耐傷付き性が向上する。耐傷付き性の観点からは、（B - 2）の含有量が高いほどよい。更に、（B - 1）にポリフッ化ビニリデン等の結晶性高分子を用いた場合、フィルムの透明性の低下、曇価の上昇、黄色度の上昇等、光学特性の悪化が生じる可能性がある。その場合、（B - 2）を添加することで、結晶化度を下げる又は結晶サイズを微細化することで、光学特性を改善することができる。

40

【0050】

耐薬品性の観点からは、フッ素系樹脂組成物（B）は、（B - 1）と（B - 2）との合計100質量％に対して、（B - 1）を70質量％以上95質量％以下、（B - 2）を5質量％以上30質量％以下含むことがより好ましい。

50

カールの観点からは、フッ素系樹脂組成物 (B) は、(B - 1) と (B - 2) との合計 100 質量% に対して、(B - 1) を 60 質量% 以上 95 質量% 以下、(B - 2) を 5 質量% 以上 40 質量% 以下含むことがより好ましく、(B - 1) を 60 質量% 以上 85 質量% 以下、(B - 2) を 15 質量% 以上 40 質量% 以下含むことが更に好ましい。(B - 2) の含有率が 5 質量% 以上であれば、カールが抑制され積層フィルムの取扱い性が良好となる。

【0051】

耐傷付き性の観点からは、フッ素系樹脂組成物 (B) は、(B - 1) と (B - 2) との合計 100 質量% に対して、(B - 1) を 50 質量% 以上 90 質量% 以下、(B - 2) を 10 質量% 以上 50 質量% 以下含むことがより好ましく、(B - 1) を 50 質量% 以上 75 質量% 以下、(B - 2) を 25 質量% 以上 50 質量% 以下含むことが更に好ましい。

10

【0052】

また、フッ素系樹脂組成物 (B) は、(B - 1) と (B - 2) との合計 100 質量部に対して、添加剤 (D - 2) を 0 質量部以上 10 質量部以下含有することがより好ましく、0 質量部以上 3 質量部以下含有することが更に好ましい。尚、フッ素系樹脂組成物 (B) は、熱可塑性重合体 (B - 2) 及び添加剤 (D - 2) を含まなくてもよい。

【0053】

[フッ素系樹脂 (B - 1)]

フッ素系樹脂 (B - 1) としては、フッ素置換基を有する単量体のホモポリマー又はコポリマーであれば特に限定されず、エチレン等の非フルオロポリマーを含んでもよい。

20

【0054】

フッ素置換基を有するモノマーの例としては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、1, 2 - ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ (メチルビニルエーテル)、パーフルオロ (エチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) 等のパーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロ (1, 3 - ジオキソール)、パーフルオロ (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール)、パーフルオロブチルエチレン、3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、トリフルオロエチルメタクリレート等のフルオロアルキルメタクリレート、トリフルオロエチルアクリレート等のフルオロアルキルアクリレートが挙げられる。

30

【0055】

フッ素系樹脂 (B - 1) としては、耐薬品性及び入手の容易さから、フッ化ビニリデンのホモポリマー又はコポリマーが好ましく、フッ化ビニリデンホモポリマーがより好ましい。具体的には、「KYNAR 720」(商品名、アルケマ製)、「KYNAR 740」(商品名、アルケマ製)、「KF ポリマー T # 850」(商品名、(株)クレハ製)、「KF ポリマー T # 1000」(商品名、(株)クレハ製)、「KF ポリマー T # 1100」(商品名、(株)クレハ製)が挙げられる。以上は何れもフッ化ビニリデンホモポリマーである。

【0056】

フッ素系樹脂 (B - 1) の熔融粘度は、熔融成形の容易さから、ASTM D 1238 に準拠し、230 ~ 5 kg にて測定した場合の MFR は 5 g / 10 min 以上 50 g / 10 min 以下が好ましく、10 g / 10 min 以上 30 g / 10 min 以下がより好ましい。具体的には「KYNAR 720」(商品名、アルケマ製)、「KF ポリマー T # 850」(商品名、(株)クレハ製)が挙げられる。

40

【0057】

フッ素系樹脂 (B - 1) の質量平均分子量は、100, 000 以上 500, 000 以下が好ましい。尚、前記質量平均分子量は後述する方法で、ジメチルホルムアミド溶液にて測定した値である。

【0058】

[熱可塑性重合体 (B - 2)]

50

熱可塑性重合体（Ｂ－２）は、フッ素系樹脂（Ｂ－１）以外の熱可塑性重合体であり、前記熱可塑性重合体（Ａ－２）と同様のものが挙げられる。

【００５９】

[添加剤（Ｄ－２）]

添加剤（Ｄ－２）は、フッ素系樹脂（Ｂ－１）及び熱可塑性重合体（Ｂ－２）以外の化合物であれば、アクリル樹脂組成物（Ａ）の調製に用いる添加剤（Ｄ－１）と同様のものを用いることができる。

但し、フッ素系樹脂は各種の添加剤と相溶性が不良な場合があり、それにより外観が悪化する可能性があるため、添加量は０でもよい。特に、ヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤はフッ素系樹脂（Ｂ－１）と反応して着色する場合があるため、添加量は０でもよい。

10

【００６０】

[樹脂層（ＩＩ）]

本発明の樹脂層（ＩＩ）は、酸無水物共重合体（Ｃ－１）とアクリルゴム粒子（Ｃ－２）を含有する樹脂組成物（Ｃ）からなる。

【００６１】

[樹脂組成物（Ｃ）]

本発明の樹脂組成物（Ｃ）は、酸無水物共重合体（Ｃ－１）と、アクリルゴム粒子（Ｃ－２）との合計１００質量％に対して、（Ｃ－１）を１０質量％以上９９質量％以下、（Ｃ－２）を１質量％以上９０質量％以下含有し、更に、（Ｃ－１）と（Ｃ－２）との合計１００質量部に対して、（Ｃ－１）及び（Ｃ－２）以外の添加剤（Ｄ－３）を０質量部以上５０質量部以下含有する。

20

酸無水物共重合体（Ｃ－１）は酸無水物構造を有する単量体単位を含有し、樹脂組成物（Ｃ）１００質量％に対する酸無水物構造を有する単量体単位の含有率が４質量％以上である。

【００６２】

樹脂組成物（Ｃ）は、（Ｃ－１）と（Ｃ－２）との合計１００質量％に対して、（Ｃ－１）を２０質量％以上９５質量％以下、（Ｃ－２）を５質量％以上８０質量％以下含有することが好ましく、（Ｃ－１）を３０質量％以上８０質量％以下、（Ｃ－２）を２０質量％以上７０質量％以下含有することがより好ましい。また、樹脂組成物（Ｃ）は、（Ｃ－１）と（Ｃ－２）との合計１００質量部に対して、添加剤（Ｄ－３）を０質量部以上１０質量部以下含有することが好ましく、０．１質量部以上５質量部以下含有することがより好ましい。

30

【００６３】

接着性の観点からは、（Ｃ－１）及び（Ｃ－２）が多いほど好ましい。（Ｃ－１）が多いほど酸無水物基の含有量が増し、接着性が向上する。また、（Ｃ－２）が多いほど、アクリル樹脂層（ＩＩ）内部での破壊が抑制されるために、接着性が向上する。フィルム取扱い性の観点からは、（Ｃ－２）が多いほど好ましい。（Ｃ－２）が多いほど、アクリル樹脂層（ＩＩ）の靱性が向上し、積層フィルムの取り扱性が良好となる。耐傷付き性の観点からは、（Ｃ－２）が少ないほど好ましい。（Ｃ－２）が少ないほど、鉛筆硬度が上昇し、耐傷付き性が向上する。また、フィルム外観の観点からは、（Ｃ－２）が少ないほど好ましい。（Ｃ－２）が少ないほど、熔融成形時の熱劣化によるゲル化物の生成が抑制され、異物が減少し、フィルム外観が良好となる。

40

【００６４】

樹脂組成物（Ｃ）のガラス転移温度（Ｔｇ）は５０以上１０５以下が好ましく、７０以上１００以下がより好ましい。

前記Ｔｇが５０以上である場合、製造時又は取扱い時におけるフィルム同士の張り付きを防止することができ、作業性が良好である。また、本発明に係る積層フィルムを使用したメラミン化粧板の耐熱性が良好である。また、前記Ｔｇが１０５以下である場合、メラミン基材との接着性がより良好となる。

【００６５】

50

樹脂組成物（Ｃ）のゲル分率は、５％以上８０％以下が好ましい。ゲル分率が高いほどフィルムの靱性が向上し、フィルムの取扱い性や製膜性が改善する。また、ゲル分率が低いほど樹脂の熱劣化異物の生成が抑制され、フィルム外観が良好となる。ゲル分率が５％以上８０％以下であれば、フィルム靱性とフィルム外観を両立できる。フィルム靱性の観点からは、ゲル分率が４５％以上８０％以下であることがより好ましく、５０％以上８０％以下が更に好ましい。また、フィルム外観の観点からは、ゲル分率が５％以上３０％以下であることがより好ましく、５％以上２５％以下が更に好ましい。

【００６６】

[酸無水物共重合体（Ｃ－１）]

酸無水物共重合体（Ｃ－１）は、酸無水物基を有する単量体単位、芳香族ビニル単量体単位、その他の単量体単位を含有することができる。具体的には、酸無水物共重合体（Ｃ－１）は、酸無水物基を有する単量体単位２質量％以上５０質量％以下、芳香族ビニル単量体単位２質量％以上９８質量％以下、その他の単量体単位０質量％以上９６質量％以下の合計１００質量％を含有することができる。

【００６７】

酸無水物共重合体（Ｃ－１）は、その酸無水物構造がアミノ基又はメチロール基に対して反応し結合を生じるために、メチロールメラミン及びその誘導体を含む材料、具体的には、メラミン化粧板のメラミン樹脂又は、その前駆体と接触させた状態で加熱反応させることで、メラミン化粧板と接着することができる。

【００６８】

酸無水物基を有する単量体としては、例えば、無水マレイン酸、イタコン酸無水物、エチルマレイン酸無水物、メチルイタコン酸無水物、クロロマレイン酸無水物等の不飽和ジカルボン酸無水物が挙げられる。上記の中でも、耐熱分解性や色度、入手の容易さの観点から、無水マレイン酸が好ましい。

酸無水物共重合体（Ｃ－１）は、これらの酸無水物基を一種有していてもよく、二種以上有していてもよい。

【００６９】

前記酸無水物基の反応温度は、触媒の有無やｐＨ値等により異なるが、５０℃以上２００℃以下が好ましく、１００℃以上１７０℃以下がより好ましい。メラミン化粧板は、通常１００℃以上１７０℃以下の温度で作成されるため、反応温度が１００℃以上１７０℃以下であれば、本発明に係る積層フィルムをメラミン基材と積層して加熱することで、メラミン化粧板の作成と同時に本発明に係る積層フィルムをメラミン基材と十分に接着させることができる。

【００７０】

酸無水物基を有する単量体単位の含有率は、酸無水物共重合体（Ｃ－１）に対し２質量％以上５０質量％以下が好ましい。また、接着性と着色防止の観点から、３質量％以上３０質量％以下がより好ましい。含有率が２質量％以上である場合、接着性がより良好となる。また、含有率が５０質量％以下である場合、熱や水分、光等による分解又は着色等の変質を抑制することができる。

【００７１】

芳香族ビニル単量体単位の含有率は、酸無水物共重合体（Ｃ－１）に含まれる酸無水物単量体単位に対して１～３倍であることが好ましい。前記含有率が１倍以上であれば、重合体の収率が向上し、経済的に有利である。前記含有率が３倍以下であれば、樹脂組成物の強度が良好となり、得られる積層フィルムの取扱い性が良好となる。前記含有率は２質量％以上９８質量％以下が好ましく、３質量％以上９７質量％以下がより好ましい。

【００７２】

芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸アンモニウム等のスチレンスルホン酸塩；スチレンスルホン酸エチル等のスチレンスルホン酸エステル；*t*-ブトキシスチレン等のスチレンアルキルエーテル；アセトキシスチレン、ビニル安息香酸等のスチレン誘導体； α -メチルスチレン及び α -

10

20

30

40

50

メチルスチレン誘導体が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0073】

その他の単量体としては、熱可塑性重合体(A-2)の重合に用いる単量体と同様の単量体を用いることができるが、アクリルゴム粒子(C-2)との相溶性や、樹脂層(I)との密着性の観点から、アクリル系単量体、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

その他の単量体単位の含有率は、酸無水物共重合体(C-1)に対して0質量%以上96質量%以下が好ましく、0質量%以上94質量%以下がより好ましい。尚、前記含有率は0質量%でもよい。

【0074】

酸無水物共重合体(C-1)の製造方法は、例えば、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合等の各種重合法を用いることができる。懸濁重合、乳化重合等の水系重合では重合時に酸無水物の加水分解が生じるため、非水系の重合が好ましい。重合時には、連鎖移動剤、その他の重合助剤等を使用してもよい。連鎖移動剤としては特に限定されないが、メルカプタン類が好ましい。

【0075】

[アクリルゴム粒子(C-2)]

アクリルゴム粒子(C-2)は、酸無水物共重合体(C-1)以外のアクリルゴム粒子であれば特に限定されず、アクリルゴム粒子(A-1)と同様のものが挙げられる。

アクリルゴム粒子(C-2)の平均粒子径は0.15 μm以上0.5 μm以下であることが好ましく、0.2 μm以上0.3 μm以下であることがより好ましい。平均粒子径が0.15 μm以上であれば、樹脂層(II)の靱性が良好となり、フィルムの取扱い性及び、碁盤目剥離試験時の密着性がより良好となる。

【0076】

[添加剤(D-3)]

添加剤(D-3)としては、(C-1)、(C-2)以外であれば、アクリル樹脂組成物(A)の調製に用いる添加剤(D-1)と同様のものを用いることができる。

【0077】

本発明に係る積層フィルムの厚さは、10 μm以上40 μm以下が好ましく、20 μm以上38 μm以下がより好ましく、25 μm以上35 μm以下が更に好ましい。前記厚さが10 μm以上である場合、積層フィルムの製造が容易であり、得られるメラミン化粧板に十分な耐候性を付与することができる。

一方、前記厚さが40 μm以下である場合、積層フィルムが適度な柔軟性を有するため、得られるメラミン化粧板を切断する際に剥離を防止することができる。また、単位面積あたりの質量の点で、経済的に有利である。更に、製膜性が安定して積層フィルムの製造が容易になる。更に、メラミン化粧板に積層した場合、化粧板の鉛筆硬度が上昇し、耐傷付き性が向上する。

【0078】

樹脂層(I)がアクリル樹脂組成物(A)から成る場合、樹脂層(I)の厚さは、1 μm以上39.5 μm以下が好ましく、5 μm以上30 μm以下がより好ましく、10 μm以上30 μm以下が更に好ましい。樹脂層(I)の厚さが1 μm以上である場合、得られるメラミン化粧板の耐候性及び耐水性が良好となる。また、樹脂層(I)の厚さが39.5 μm以下である場合、単位面積あたりの質量の点で、経済的に有利である。

【0079】

また、樹脂層(II)の厚さは、0.5 μm以上9 μm以下が好ましく、2 μm以上8 μm以下がより好ましく、3 μm以上7 μm以下が更に好ましい。樹脂層(II)の厚さが0.5 μm以上である場合、接着性が向上する。樹脂層(II)の厚さが9 μm以下である場合、単位面積あたりの質量の点で、経済的に有利である。

【0080】

樹脂層(I)がフッ素系樹脂組成物(B)から成る場合、樹脂層(I)の厚さは、1 μ

10

20

30

40

50

m以上4 μ m以下が好ましく、2 μ m以上4 μ m以下がより好ましく、3 μ m以上4 μ m以下が更に好ましい。樹脂層(I)の厚さが1 μ m以上である場合、得られるメラミン化粧板の耐薬品性が良好となる。また、樹脂層(I)の厚さが4 μ m以下である場合、単位面積あたりの質量の点で、経済的に有利である。また、樹脂層(I)と樹脂層(II)との熱収縮率が大きい場合、樹脂層(I)が薄いほど積層フィルムのカールが抑制され、取扱い性に優れる。

【0081】

また、樹脂層(II)の厚さは、6 μ m以上39 μ m以下が好ましく、16 μ m以上36 μ m以下がより好ましく、21 μ m以上32 μ m以下が更に好ましい。樹脂層(II)の厚さが39 μ m以下であれば、単位面積あたりの質量の点で、経済的に有利である。また、樹脂層(II)の厚さが6 μ m以上であることにより、接着性が向上する。また、樹脂層(II)が厚いほど、低い紫外線吸収剤濃度で耐候性を付与することができ有利である。即ち、前記厚さがこれらの範囲内である場合、十分な耐薬品性と接着性、耐候性を確保することができ、工業的利用価値が高いフッ素系樹脂-アクリル樹脂積層フィルムが得られる。

【0082】

本発明に係る積層フィルムを製造する方法としては、生産性の観点から、フィードブロックダイ又はマルチマニホールドダイを介した共押出法により、樹脂層(I)及び(II)の積層構造を形成する方法が好ましい。また、樹脂層(I)及び(II)を、それぞれTダイを用いた溶融押出法等によりフィルム状に成形して、その2種のフィルムを熱ラミネート法により積層する方法を用いることもできる。更に、一方の樹脂層をフィルム状にし、その後他方の樹脂層を溶融押出法により積層する押出ラミネーション法を用いることもできる。溶融押出を行なう場合には、表面欠陥の原因となる核や不純物を取り除くために、200メッシュ以上のスクリーンメッシュで溶融状態にある樹脂組成物を濾過しながら押出することもできる。

【0083】

更に、樹脂組成物(C)の熱劣化を防止する観点から、フィルム状に成形された樹脂層(I)上に、樹脂組成物(C)を含む溶液を塗布して樹脂層(II)を積層する塗工法を用いることが好ましい。例えば、樹脂組成物(C)を有機溶媒等の溶媒に溶解させた溶液を、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法等の印刷方法や、ブレードコート法、ロッドコート法等のコート法により樹脂層(I)上に塗工し、溶媒を除去するために加熱乾燥を行なう方法が挙げられる。尚、フィルム状に成形された樹脂層(II)上に、アクリル樹脂組成物(A)又はフッ素系樹脂組成物(B)を含む溶液を塗布して樹脂層(I)を積層してもよい。

【0084】

前記溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒；キシレン、トルエン、ベンゼン等の芳香族系溶媒；ヘキサン、ペンタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶媒；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；ジエチルエーテル、メトキシトルエン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル系溶媒；蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸系溶媒；無水酢酸等の酸無水物系溶媒；酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸ブチル、ギ酸ブチル等のエステル系溶媒；エチルアミン、トリイジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の窒素含有溶媒；チオフェン、ジメチルスルホキシド等の硫黄含有溶媒；ジアセトンアルコール、2-メトキシエタノール(メチルセロソルブ)、2-エトキシエタノール(エチルセロソルブ)、2-ブトキシエタノール(ブチルセロソルブ)、ジエチレングリコール、2-アミノエタノール、アセトシアノヒドリン、ジエタノールアミン、モルホリン、1-アセトキシ-2-エトキシエタン、2-アセトキシ-1-メト

キシプロパン等の２種以上の官能基を有する溶媒及び水が挙げられる。中でも、溶解力の観点から、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドが好ましい。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００８５】

塗料としての印刷適性又はコート適性に応じて、樹脂組成物に皮張り防止剤、増粘剤、沈降防止剤、タレ防止剤、消泡剤、レベリング剤等の溶液性状を改善するための添加剤を添加することができる。更に、樹脂組成物に体質顔料、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、抗菌剤、防カビ剤、難燃剤等の塗膜性能を改善するための添加剤を添加することができる。

【００８６】

[保護フィルム、メラミン化粧板表面保護用フィルム、メラミン化粧板]

本発明に係る積層フィルムは優れた接着性を有し、各種の基材に接着することができるため、保護フィルムとして好適に使用できる。特に、本発明に係る積層フィルムはメラミン樹脂に対して優れた接着性を示すため、メラミン化粧板表面保護用フィルムとして好適に使用できる。

【００８７】

メラミン化粧板は、机、カウンター等の水平面、壁等の垂直面に使用されており、その構成、製造方法については、化粧板ハンドブック（新建材研究所、昭和４８年発行）等に詳しく記載されている。これらのメラミン化粧板は、例えば、化粧板用の化粧紙にメラミン樹脂を含浸させ、乾燥したメラミン樹脂含浸紙と、芯材層である樹脂含浸コア紙とを積層し、更に必要に応じて、化粧紙の柄を保護する目的で、オーバーレイ紙にメラミン樹脂を含浸させ、乾燥したメラミン樹脂含浸オーバーレイ紙と、反りを抑制する目的で最下層にバランス紙とを積層し、熱圧成形することによって得られる。

【００８８】

前記メラミン樹脂含浸紙としては、例えば化粧板用の化粧紙にメラミン・ホルムアルデヒド樹脂を含浸させ、乾燥した樹脂含浸紙を用いることができる。前記樹脂含浸コア紙としては、例えばクラフト紙、不織布、織布等に、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂又はこれらの混合物を主成分とする樹脂液と、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム等の無機充填材とを含むスラリーを含浸させ、乾燥した化粧板用のコア紙を使用できる。熱圧成形は、例えば、樹脂含浸コア紙及びメラミン樹脂含浸紙（メラミン基材）と、並びに本発明の積層フィルムとを積層し、温度１１０℃以上１７０℃以下、圧力５ＭＰａ以上１０ＭＰａ以下、時間１０分以上９０分以下の条件で行なうことができる。

【００８９】

本発明に係る積層フィルムをメラミン基材に貼合する場合には、樹脂組成物（Ｃ）からなる樹脂層（ＩＩ）をメラミン基材側に向けて接するようにして、熱融着させることが好ましい。この方法によれば、接着剤及び粘着剤を用いることなく貼合を行なうことができる。貼合は連続的又は非連続的に行なうことができ、例えば熱プレス法による非連続貼合法により行なうことができる。特に、メラミン化粧板を作成する際、メラミン基材と本発明に係る積層フィルムとを積層して熱圧成形すれば、メラミン化粧板作成と同時に積層フィルムを積層することができ、工程数が削減できるため有利である。

【００９０】

一方、本発明に係る積層フィルムを使用せず、例えば樹脂層（Ｉ）からなるフィルムを使用した場合、メラミン基材との接着性が低いため、接着剤やプライマーの使用が必要であり、コストが高くなり、生産性が大きく低下する。これに対して本発明に係る積層フィルムを用いる場合、接着剤やプライマーの使用が不要であるため、工数の削減が可能であり、コストが削減できるため、工業的に有利である。

【実施例】

【００９１】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に制限され

10

20

30

40

50

ない。実施例において「部」は「質量部」を表す。また、実施例中の略号は以下の通りである。実施例 11～14 は参考例である。

【0092】

MMA：メチルメタクリレート

MA：メチルアクリレート

BA：ブチルアクリレート

St：スチレン

AMA：アリルメタクリレート

B DMA：1，3 - ブチレングリコールジメタクリレート

CHP：クメンヒドロペルオキシド

t - BH：t - ブチルヒドロパーオキシド

n - OM：n - オクチルメルカプタン

RS - 610NA：モノ - n - ドデシルオキシテトラオキシエチレン燐酸ナトリウム
(商品名：「フォスファノールRS - 610NA」、東邦化学工業(株)製)

LA - 31：(株)ADEKA製、「アデカスタブLA - 31RG」(商品名)

LA - 57：(株)ADEKA製、「アデカスタブLA - 57」(商品名)

TV1600：BASF製、「Tinuvin1600」(商品名)

Irg1076：BASF製、「Irganox1076」(商品名)

T850：(株)クレハ製、「KFポリマー T#850」(商品名)

VH：三菱レイヨン(株)製、「アクリペットVH001」(商品名)

SZ15170：Polyscope社製、「Xiran SZ15170」(商品名)(マレイン酸無水物共重合量：15質量%、Tg：131)

SZ08250：Polyscope社製、「Xiran SZ08250」(商品名)(マレイン酸無水物共重合量：8質量%、Tg：116)

【0093】

実施例における各種物性の測定は、以下の方法に従って実施した。

【0094】

(1) ガラス転移温度(Tg)

ポリマーハンドブック[Polymer Handbook(J. Brandrup, Interscience, 1989)]に記載されている値又はモノマーメーカーのカタログ値を用いてFOXの式から算出した。

【0095】

(2) 平均粒子径

アクリルゴム粒子(A - 1)の平均粒子径は、乳化重合で得られた重合体のポリマーラテックスの最終粒子径を、光散乱光度計(製品名：「DLS - 700」、大塚電子(株)製)を用い、動的光散乱法で測定した。

【0096】

(3) 全光線透過率、曇価、黄色度、色差及び白度

全光線透過率はJIS K7361 - 1、曇価はJIS K7136、黄色度はJIS K7373、色差はJIS K5600 - 4 - 6、白度はJIS Z8715に準拠して評価した。

【0097】

(4) メラミン基材硬化温度

DSC6200(製品名、SIIナノテクノロジー製)を用いて、メラミン基材を窒素気流下、25 から200 まで10 /分で昇温した際の吸熱ピーク温度を測定して、メラミン基材硬化温度とした。

【0098】

(5) 耐水白化性評価

CEN(欧州標準化委員会)規格、EN438 - 2に従い、100 、2時間煮沸試験を実施し、煮沸試験前後の白度変化を測定した。

【 0 0 9 9 】

(6) 密着性評価

室温状態のメラミン化粧板に対し、カッターナイフにより1mm間隔で100マスの碁盤目の切り込みを入れ、セロハンテープ（ニチバン（株）製）で剥がれ性を確認した。この試験を前記煮沸試験前後に行ない、マスが全く剥がれない場合を「A」、1個以上9個以下のマスが剥がれる場合を「B」、10個以上のマスが剥がれる場合を「C」と評価した。

【 0 1 0 0 】

(7) 樹脂層（I）及び（II）の厚さ

積層フィルムを適当な大きさに切り出し、反射分光膜厚計 FE3000（商品名、大塚電子（株）製）を用いて、樹脂層（I）又は（II）の厚さを測定した。

10

【 0 1 0 1 】

(8) 耐候性評価

スーパーセノンウェザーメーター SX75（商品名、スガ試験機（株）製）を用い、照射強度 60 W/m^2 （300～400nm）、フィルター#275にて、照射（63、50%RH）102分、照射＋噴霧（95%RH）18分の、計120分を1サイクルとして、メラミン化粧板に対して試験を実施した。試験前後での密着性と色差変化を、上記と同様に評価した。

【 0 1 0 2 】

(9) カールの評価

20

得られた積層フィルムを、20cm四方に切り出し、樹脂層（I）を上面として平滑なガラス板上に置いて、25℃、湿度50%にて6時間保持し、フィルム端部の状態を目視観察した。端部がガラス面に接しているものを「A」、端部がガラス面から浮いているものを「B」、端部がカールして積層フィルム上面に接しているものを「C」とした。

【 0 1 0 3 】

(1 0) 貯蔵弾性率測定

測定する樹脂を50μmのフィルムとし、セイコーインスツル株式会社製、DMS6100にて測定した。測定条件は100℃、0.1Hzとした。

【 0 1 0 4 】

(1 1) 鉛筆硬度

30

太佑機材（株）製 鉛筆引掻試験機、三菱鉛筆製、ユニ鉛筆を用い、JIS K-5600-5-4に準拠し測定した。

【 0 1 0 5 】

(1 2) 離型性

メラミン化粧板を作成後、メラミン化粧板とステンレス板とが自然に剥離するものを「A」、自然に剥離しないものを「B」とした。

【 0 1 0 6 】

(1 3) エンボス性

メラミン化粧板作成時、鏡面ステンレス板に代えてエンボスプレス板（算術平均粗さRa：5μm）を使用し、プレス条件を100℃、20分間とする他は、後述の方法と同様にメラミン化粧板を作成し、コニカミノルタ製光沢度計、GM-60にて、60°光沢度を測定した。

40

【 0 1 0 7 】

(1 4) 耐薬品性（アセトン）

メラミン積層板の表面にアセトンを滴下し、1分後に布で拭き取った後に外観を目視観察して、痕跡の無いものを「A」、微かに痕跡が見られたものを「B」、明確に痕跡があり、白化が見られたものを「C」とした。

【 0 1 0 8 】

(1 5) 耐薬品性（塗装試験）

メラミン化粧板の表面を塗装スプレー（商品名：シリコンラッカースプレー 黒色、（

50

株)カンパピオ製)を用いて塗装した後、乾燥速度を調整するために、5分間塗装箇所
にシャーレを裏向きに載せて密閉し、その後、室温で1時間以上乾燥させた。その後、拭
き取りスプレー(KSR-300、ABC商会製)を用いて塗装を除去した後に外観を目
視観察した。痕跡の無いものを「A」、微かに痕跡が見られたものを「B」、明確に痕跡
が見られたものを「C」とした。

【0109】

(16) フィルム外観

得られたフィルムをA4サイズに切り出し、メック(株)製フィッシュアイカウンター
を用いて、表面積 0.01mm^2 以上のフィッシュアイを選択した後、顕微鏡観察により
、選択したフィッシュアイのうち熱劣化に起因するもの、即ち、異物由来でないもの、言
い換えると輪郭のないものを計数した。検査面積は 0.04m^2 実施し、 1m^2 あたりの
数値に換算した。フィッシュアイ数が100個未満のものを「A」、100個以上500
個未満のものを「B」、1000個以上のものを「C」とした。

10

【0110】

(17) 破断伸度

得られたフィルムを、製膜方向を長辺として $150\text{mm} \times 15\text{mm}$ に切り出し、オート
グラフ引張試験機(商品名、島津製作所(株)製)を用いて、チャック間距離 100mm
、引張速度 50mm/分 、にて引張試験を実施し、フィルムの破断伸度を測定した。

【0111】

(18) ゲル分率

得られた樹脂組成物(C)0.5gにアセトン 50ml を加え、65で4時間攪拌し
た。その後、4、 14000rpm で30分間遠心分離し、上澄みを取り除いた後に再
度アセトンを 50ml 加え、再度同条件で遠心分離した。上澄みを除いた後、沈降したゲ
ル部分を8時間真空乾燥して重量を測定し、以下の式によりゲル分を算出した。

20

$$\text{ゲル分}(\%) = \text{ゲル部分の重量}(\text{g}) / 0.5 \times 100$$

【0112】

<製造例1: アクリルゴム粒子(A-1A)の製造>

窒素雰囲気下、還流冷却器付き反応容器に脱イオン水206部を入れ、80に昇温し
た。以下に示す成分(i)を添加し、攪拌を行ないながら以下に示す原料(ii)(弾性
共重合体(a-1)用原料の一部)の $1/10$ を仕込み、15分保持した。次いで、残り
の原料(ii)を、水に対する単量体混合物の増加率が8質量%/時間となるように連続
的に添加した。その後1時間保持して重合を行ない、重合体ラテックスを得た。続いて、
前記重合体ラテックスにソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.2部を加えた。
その後15分保持し、窒素雰囲気下80で攪拌を行ないながら、以下に示す原料(ii)
(弾性共重合体(a-1)用原料の一部)を、水に対する単量体混合物の増加率が4
質量%/時間となるように連続的に添加した。その後2時間保持して重合を行ない、弾性
共重合体(a-1)のラテックスを得た。

30

【0113】

この弾性共重合体(a-1)のラテックスに、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレ
ート0.2部を加えた。その後15分保持し、窒素雰囲気下80で攪拌を行ないながら
、以下に示す原料(iv)(硬質重合体(a-2)用原料)を、水に対する単量体混合物
の増加率が10質量%/時間となるように連続的に添加した。その後1時間保持して重
合を行ない、アクリルゴム粒子(A-1A)のラテックスを得た。アクリルゴム粒子(A-
1A)の平均粒子径は $0.28\mu\text{m}$ であった。

40

【0114】

このアクリルゴム粒子(A-1A)のラテックスを、目開き $50\mu\text{m}$ のフィルターで濾
過した。次いで、酢酸カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行ない、濾過、水洗し
、乾燥してアクリルゴム粒子(A-1A)を得た。

【0115】

(i)

50

ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.4 部
 硫酸第一鉄 0.00004 部
 エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.00012 部

(i i)

MMA 11.25 部
 BA 12.5 部
 St 1.25 部
 AMA 0.094 部
 BDMA 0.75 部
 t - BH 0.044 部
 RS - 610NA 0.75 部

10

(i i i)

BA 30.9 部
 St 6.6 部
 AMA 0.66 部
 BDMA 0.09 部
 CHP 0.11 部
 RS - 610NA 0.6 部

(i v)

MMA 35.6 部
 MA 1.9 部
 n - OM 0.11 部
 t - BH 0.06 部

20

【 0 1 1 6 】

< 製造例 2 : アクリルゴム粒子 (A - 1 B) の製造 >

攪拌機を備えた容器に脱イオン水 8.5 部を仕込んだ後、攪拌を行ないながら以下に示す原料 (i i) (弾性共重合体 (a - 1) 用原料の一部) を加え、20 分間攪拌を実施して乳化液を調製した。

【 0 1 1 7 】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水 191.5 部、以下に示す成分 (i) を投入し、70 に昇温した。次いで、窒素下で攪拌しながら、調製した乳化液を 8 分間にわたって重合容器内に滴下した後、15 分間反応を継続させた。

30

【 0 1 1 8 】

続いて、以下に示す原料 (i i i) (弾性共重合体 (a - 1) 用原料の一部) を、90 分間にわたって前記重合容器内に滴下した後、60 分間反応を継続させ、弾性共重合体 (a - 1) のラテックスを得た。尚、弾性共重合体 (a - 1) 単独の T g は - 48 であった。

【 0 1 1 9 】

続いて、以下に示す原料 (i v) を、45 分間にわたって前記重合容器内に滴下した後、60 分間反応を継続させ、弾性共重合体 (a - 1) の上に中間重合体 (a - 3) を形成した。尚、中間重合体 (a - 3) 単独の T g は 20 であった。

40

【 0 1 2 0 】

続いて、以下に示す原料 (v) を、140 分間にわたって前記重合容器内に滴下した後、60 分間反応を継続させ、中間重合体 (a - 3) の上に硬質重合体 (a - 2) を形成した。以上の工程により、アクリルゴム粒子 (A - 1 B) 100 部を含むラテックスを得た。尚、硬質重合体 (a - 2) 単独の T g は 84 であった。また、重合後に測定したアクリルゴム粒子 (A - 1 B) の平均粒子径は 0.12 μ m であった。

【 0 1 2 1 】

このアクリルゴム粒子 (A - 1 B) のラテックスを、目開き 50 μ m のフィルターで濾過した。次いで、酢酸カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行ない、濾過、水洗し

50

、乾燥してアクリルゴム粒子（A - 1 B）を得た。

【0122】

（i）

ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.2部

硫酸第一鉄 0.0001部

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.0003部

（ii）

MMA 0.3部

BA 4.5部

AMA 0.05部

BDMA 0.2部

CHP 0.025部

RS-610NA 1.1部

（iii）

MMA 1.5部

BA 22.5部

AMA 0.25部

BDMA 1.0部

CHP 0.016部

（iv）

MMA 6.0部

BA 4.0部

AMA 0.075部

CHP 0.013部

（v）

MMA 55.2部

BA 4.8部

n-OM 0.22部

t-BH 0.075部

【0123】

<製造例3：加工助剤の製造>

反応容器内に窒素置換したイオン交換水200部を仕込み、乳化剤としてオレイン酸カリウム1部、過硫酸カリウム0.3部を仕込んだ。続いてMMA40部、BA10部、n-OM0.005部を仕込み、窒素雰囲気下65℃にて3時間攪拌し、重合を完結させた。引き続き、MMA48部及びBA2部からなる単量体混合物を2時間にわたり滴下し、滴下終了後2時間保持し、重合を完結させた。得られたラテックスを0.25質量%硫酸水溶液に添加し、重合体を酸凝析し、その後脱水、水洗、乾燥し、粉体状で重合体を回収した。得られた加工助剤の質量平均分子量は1,000,000であった。

【0124】

<製造例4～16：樹脂組成物（A1）～（A4）、（B1）～（B3）、（C1）～（C6）の製造>

製造例4では、製造例1のアクリルゴム粒子（A-1A）を16部、VHを84部、製造例3の加工助剤を2部、LA-31を2.1部、LA-57を0.3部、Irg1076を0.1部用い、これらをヘンシェルミキサーで混合した。次いで、これを35mmφのスクリー型2軸押出機（L/D=26）を用いて、シリンダー温度200～240℃、ダイ温度240℃の条件下で熔融混練し、ペレット化して、樹脂組成物（A1）を得た。

【0125】

製造例5～16では、表1～3に示す通りの材料を用いること以外は、以上の手順と同様にして、樹脂組成物（A2）～（A4）、（B1）～（B3）、（C1）～（C6）を

10

20

30

40

50

得た。尚、表 3 に示す酸無水物基含有率は、S Z 1 5 1 7 0 及び S Z 0 8 2 5 0 のカタログ記載値からの算出値である。

【 0 1 2 6 】

【表 1】

アクリル樹脂 組成物(A)		配合 [部]									貯蔵 弾性率 [MPa]
		A-1		A-2	D-1						
		A-1A	A-1B	VH	加工助剤	LA-31	TV1600	LA-57	Irg1076	ステアリン酸	
製造例4	A1	16	-	84	2	2.1	-	0.3	0.1	-	600
製造例5	A2	16	-	84	2	-	2.1	0.3	0.1	-	-
製造例6	A3	16	-	84	2	2.1	-	0.3	0.1	0.2	-
製造例7	A4	-	100	-	2	2.1	-	0.3	0.1	-	10

10

【 0 1 2 7 】

【表 2】

フッ素系樹脂 組成物(B)		配合 [部]			貯蔵 弾性率 [MPa]
		B-1	B-2	D-2	
		T850	VH	Irg1076	
製造例8	B1	100	-	-	570
製造例9	B2	90	10	0.1	-
製造例10	B3	68	32	0.1	50

20

【 0 1 2 8 】

【表 3】

樹脂組成物(C)		配合 [部]							T _g [°C]	酸無水物基 含有率 [%]	ゲル分率 [%]
		C-1		C-2		D-3					
		SZ15170	SZ08250	A-1A	A-1B	LA-31	LA-57	Irg1076			
製造例1	C1	20	-	-	80	2.1	0.3	0.1	-	3.0	48
製造例2	C2	30	-	-	70	2.1	0.3	0.1	103	4.5	42
製造例3	C3	-	30	-	70	2.1	0.3	0.1	95	2.4	42
製造例4	C4	70	-	-	30	2.1	0.3	0.1	-	10.5	18
製造例5	C5	70	-	30	-	2.1	0.3	0.1	-	10.5	27
製造例6	C6	100	-	-	-	2.1	0.3	0.1	-	15.0	0

30

40

【 0 1 2 9 】

< 実施例 1 ~ 14 : 積層フィルム及びメラミン化粧板の作成 >

実施例 1 では、製造例 4 で得た樹脂層 (I) 用のアクリル樹脂組成物 (A1)、製造例 11 で得た樹脂層 (II) 用の樹脂組成物 (C1) を 80 で一昼夜乾燥した。シリンダー温度を 230 に設定した 30 mm φ の押出し機で C1 を可塑化した。また、シリンダー温度を 240 に設定した 400 メッシュのスクリーンメッシュを設けた 40 mm φ の押出し機でアクリル樹脂組成物 (A1) を可塑化した。次いで、240 に設定した 2 種 2 層用フィードブロックダイで、厚さ 50 μm の樹脂積層フィルムに製膜した。樹脂層 (I) 及び (II) の厚さはそれぞれ 45 μm 及び 5 μm であった。

【 0 1 3 0 】

50

更に、この積層フィルムの樹脂層（ⅠⅠ）面側にメラミン基材を積層し、両面を鏡面のステンレス板で挟み、温度140℃、圧力4MPa、時間20分又は10分の条件でプレスしてメラミン化粧板を作成した。得られたメラミン化粧板の評価結果を表4、5に示す。特に記載のない場合、評価結果は時間20分で作成したメラミン化粧板のものである。使用したメラミン基材の硬化温度は94℃であった。

【0131】

【表4】

	樹脂層(Ⅰ)			樹脂層(Ⅱ)				全光線透過率	曇価	黄色度	白度		カール	鉛筆硬度
	組成物	貯蔵弾性率 [MPa]	厚さ [μm]	組成物	酸無水物基含有率 [%]	ゲル分率 [%]	厚さ [μm]				煮沸前	煮沸後		
実施例1	A1	600	45	C1	3.0	48	5	91%	1.4	1.4	11	18	A	2H
実施例2	A1	600	45	C2	4.5	42	5	92%	2.3	2.2	11	19	A	2H
実施例3	A2	-	45	C2	4.5	42	5	93%	1.8	1.8	11	14	A	-
実施例4	A1	600	27	C2	4.5	42	3	92%	1.8	1.7	11	25	A	3H
実施例5	A1	600	45	C3	2.4	42	5	92%	2.1	2.9	11	20	A	-
実施例6	A3	-	45	C2	4.5	42	5	93%	1.7	1.4	11	20	A	3H
実施例7	A4	10	45	C2	4.5	42	5	91%	1.9	3.0	11	23	A	5B
実施例8	A1	600	45	C4	10.5	18	5	91%	3.1	3.9	11	19	A	-
実施例9	A1	600	45	C5	10.5	27	5	90%	6.3	6.9	11	19	A	-
実施例10	A1	600	47	C2	4.5	42	3	92%	2.1	1.7	11	20	A	-
実施例11	B1	570	6	C2	4.5	42	44	92%	10.8	3.8	11	16	C	4B
実施例12	B1	570	4	C2	4.5	42	46	93%	6.9	3.5	11	16	C	2B
実施例13	B2	-	4	C2	4.5	42	46	93%	4.9	2.2	11	18	B	B
実施例14	B3	50	4	C2	4.5	42	46	92%	2.5	6.0	11	20	A	HB
比較例1	-	-	-	C2	4.5	42	50	93%	1.2	1.5	11	30	A	4B
比較例2	A1	600	45	C6	15.0	0	5	92%	1.4	1.4	11	18	A	2H

10

20

30

40

50

【 0 1 3 2 】

【 表 5 】

	密着性 (20分プレス)		密着性 (10分プレス)		耐候性後		耐型性	エン ボス	耐薬品性		フィルム 外觀	破断 伸度
	煮沸前	煮沸後	煮沸前	煮沸後	密着性	色差 変化			アセトン	塗装 試験		
実施例1	A	A	B	C	-	-	B	-	C	C	B	67%
実施例2	A	A	A	B	A	4.5	B	6.4	C	C	B	32%
実施例3	A	A	-	-	-	-	B	-	C	C	B	-
実施例4	A	A	-	-	-	-	B	-	C	C	B	-
実施例5	A	A	A	A	-	-	B	-	C	C	B	-
実施例6	A	A	-	-	-	-	A	-	C	C	B	-
実施例7	A	A	-	-	-	-	B	2.5	C	C	B	-
実施例8	A	B	-	-	-	-	B	-	C	C	A	19%
実施例9	A	A	-	-	-	-	B	-	C	C	A	31%
実施例10	A	A	-	-	A	3.9	B	-	C	C	B	-
実施例11	A	A	-	-	-	-	A	-	A	A	B	-
実施例12	A	A	-	-	-	-	A	-	A	A	B	60%
実施例13	A	A	-	-	-	-	A	-	B	A	B	-
実施例14	A	A	-	-	A	4.1	A	-	C	B	B	-
比較例1	A	A	A	C	A	8.4	C	-	C	C	B	-
比較例2	B	C	C	C	C	4.8	B	-	C	C	A	-

10

20

30

40

50

【 0 1 3 3 】

また、実施例 2 ～ 1 4 では、表 4、5 に示す通りの材料を使用し、樹脂層 (I) 及び (I I) の厚さを表 4、5 に示す通りとしたこと以外は、実施例 1 の操作と同様にして、積層フィルム及びメラミン化粧板を作成した。得られたメラミン化粧板の評価結果を表 4、5 に示す。

【 0 1 3 4 】

< 比較例 1、2 >

表 4、5 に示す通りの材料を使用し、樹脂層 (I) 及び (I I) の厚さを表 4、5 に示す通りとしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、積層フィルム及びメラミン化粧板を作成した。得られたメラミン化粧板の評価結果を表 4、5 に示す。比較例 1 は樹脂層 (I I) のみからなる単層のフィルムである。

10

【 0 1 3 5 】

上記の実施例及び製造例より、次のことが明らかとなった。実施例 1 ～ 1 4 で得られた積層フィルムはメラミン基材との接着性に優れ、これらの積層フィルムを用いたメラミン化粧板は密着性評価で 1 0 個以上のマスが剥離することがなかった。

樹脂層 (I I) の酸無水物基含有率が 4 質量 % 以上である、実施例 2 ～ 1 4 では、メラミン積層板作成時のプレス時間を短縮した場合でも接着性を発現しており、生産性に優れる。

また、紫外線吸収剤として、トリアジン系化合物である T V 1 6 0 0 を使用した実施例 3 では、煮沸試験後の白度上昇が抑制されており、外観に優れる。

20

また、積層フィルムの厚さを 4 0 μ m 未満とした実施例 4 では、メラミン積層板の鉛筆硬度が向上しており、耐傷付き性に優れる。

また、樹脂層 (I I) の T g が 1 0 0 未満である実施例 5 では、メラミン積層板作成時のプレス時間を短縮した場合でも接着性を発現しており、生産性に優れる。

また、樹脂層 (I) に離型剤を添加した実施例 6 では、メラミン積層板作成時のプレス板からの離型性が良好で、生産性に優れる。

【 0 1 3 6 】

また、樹脂層 (I I) に貯蔵弾性率 5 0 0 M P a 以下の組成物を使用した実施例 7 では、エンボス形状の転写が良好で、外観に優れる。

また、樹脂層 (I I) に平均粒子径 0 . 1 5 μ m 以上のゴムを含む実施例 9 では、煮沸試験後の密着性が改善しており、耐久性に優れる。

30

また、樹脂層 (I I) の厚さを 3 μ m とした実施例 1 0 では、耐候性試験後の色差変化が小さく、耐候性に優れる。

また、樹脂層 (I) にフッ素系樹脂を用いた実施例 1 1 ～ 1 4 は耐薬品性に優れる。

また、樹脂層 (I) にフッ素系樹脂とアクリル樹脂を含む実施例 1 3、1 4 は、カールが抑制されており、取扱い性に優れ、また、鉛筆硬度も向上しており、耐傷付き性に優れる。

【 0 1 3 7 】

一方、比較例 1 で得られたフィルムは、樹脂層 (I) を有しないため耐候性に劣り、耐候性試験後に白化した。また、比較例 2 で得られた積層フィルムは、樹脂層 (I I) にアクリルゴム粒子を含まないため靱性が不足しており、煮沸試験及び耐候性試験によりメラミン積層板から剥離し、耐候性及び耐久性に劣る。

40

【 0 1 3 8 】

以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明の Scope 内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 3 9 】

本発明によれば、貼合性に優れ、耐水白化性及び外観に優れる積層フィルムを提供することができる。

50

フロントページの続き

- (72)発明者 中谷 文紀
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社内
- (72)発明者 庄子 恵子
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社内

審査官 芦原 ゆりか

- (56)参考文献 特開2004-330422(JP,A)
特開2009-248362(JP,A)
特開2008-238526(JP,A)
特開2009-160891(JP,A)
国際公開第2008/020570(WO,A1)
特開2000-033676(JP,A)
特開2000-246845(JP,A)
特開2005-170052(JP,A)
特開2005-170053(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B