

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5155507号
(P5155507)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.

F I

C 0 8 J 5/18 (2006.01)
B 2 9 C 39/02 (2006.01)
B 2 9 C 39/38 (2006.01)
C 0 8 F 2/00 (2006.01)
C 0 8 F 20/18 (2006.01)

C 0 8 J 5/18 C E Y
 B 2 9 C 39/02
 B 2 9 C 39/38
 C 0 8 F 2/00 B
 C 0 8 F 20/18

請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-212574 (P2001-212574)
 (22) 出願日 平成13年7月12日(2001.7.12)
 (65) 公開番号 特開2003-26822 (P2003-26822A)
 (43) 公開日 平成15年1月29日(2003.1.29)
 審査請求日 平成20年7月8日(2008.7.8)

(73) 特許権者 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100086276
 弁理士 吉田 維夫
 (74) 代理人 100089901
 弁理士 吉井 一男
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也
 (72) 発明者 久保田 喜文
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
 ヨン株式会社 大竹事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタクリレート系樹脂板及びその製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

10時間半減温度が65℃以下の重合開始剤とメチルメタクリレートとを含む重合性原料を、ガラスまたは金属からなる2枚の平板と、ガasketとからなる鑄型に注入し、20～65℃の温度で重合し、更に100～135℃の温度で重合する工程を含む、厚みが10～120mmのメタクリレート系樹脂板の製法であって、

前記重合終了後の樹脂板の冷却速度が10℃/hr以下であり、且つ、75℃以下まで冷却し、鑄型から樹脂板を剥離することを特徴とするメタクリレート系樹脂板の製造方法。

【請求項2】

ガasketと重合性原料との間にテープを介在させ、該テープが、メタクリル酸メチルに実質的に膨潤しない基材と、該基材上に配置された接着剤または粘着剤とを含むテープである請求項1記載のメタクリレート系樹脂板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、外観に優れた大型サイズの樹脂板を容易に実現可能なメタクリレート系樹脂板、およびこのような樹脂板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

10

20

メタクリレート系樹脂板は、一般に、優れた透明性および表面光沢、良好な耐候性および機械的性質等の優れた特徴を容易に実現可能であるため、広く利用されている。一般に、大型サイズのメタクリレート系樹脂板、例えば水槽等に使用可能なメタクリレート系樹脂板は、鋳型製法によって製造されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このように鋳型製法によって製造されるメタクリレート系樹脂板においては、該樹脂板のサイズが大きくなると、製造中におけるメタクリレート系樹脂板の割れ、鋳型の破損が生じ易くなり、更には、重合後のメタクリレート系樹脂板を鋳型から剥離した際に、該メタクリル系樹脂板の「むしれ」（表面剥離）が生じ易い等の問題点があった。

10

【0004】

本発明の目的は、上述した従来の問題点を解消できるメタクリレート系樹脂板、およびその製造方法を提供することにある。

【0005】

本発明の他の目的は、製造中におけるメタクリレート系樹脂板の割れ、鋳型の破損の発生を低減したメタクリレート系樹脂板、およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点に関して鋭意検討した結果、鋳型との接触面積が大きいメタクリレート系樹脂板であっても、該メタクリレート系樹脂板が特定の極限粘度を与えるように製造し、且つ、重合硬化させて冷却する際に特定の冷却速度以下とすることによって、前記問題点が解消できることを見出した。

20

【0008】

本発明のメタクリレート系樹脂板の製法は上記知見に基づくものであり、より詳しくは、10時間半減温度が65℃以下の重合開始剤とメチルメタクリレートとを含む重合性原料を、ガラスまたは金属からなる2枚の平板と、ガasketとからなる鋳型に注入し、20～65℃の温度で重合し、更に100～135℃の温度で重合する工程を含む、厚みが10～120mmのメタクリレート系樹脂板の製法であって；前記重合終了後の樹脂板の冷却速度が10℃/hr以下であり、且つ、75℃以下まで冷却し、鋳型から樹脂板を剥離することを特徴とするものである。

30

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に具体的に説明する。以下の記載において量比を表す「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準とする。

（メタクリル系樹脂板）

本発明のメタクリル系樹脂板は、x方向に所定の幅、y方向に所定の厚み、およびz方向に所定の長さを有し、xz面の面積が10m²以上で、且つ極限粘度が0.4リットル/g以上である。y方向の厚みは、10～120mmである。

（極限粘度）

40

本発明のメタクリル系樹脂板は、0.4リットル/g以上の極限粘度を有する。この極限粘度は0.6リットル/g以上であることが好ましい。この極限粘度が0.4未満である場合には、得られるメタクリル系樹脂板の耐溶剤性、耐久性が劣る傾向がある。例えば、このような耐溶剤性、耐久性が劣るメタクリル系樹脂板は、水槽用素材として適していない。

【0010】

他方、この極限粘度が1.4リットル/gを超える場合には、複数枚の重合接着による強度の向上が得られ難い傾向がある。すなわち、この極限粘度が1.4リットル/gを超える場合には、このような重合接着の際に、メタクリル系樹脂板の表面層の溶解が少なく、表層の研磨跡が、接着後も消え難くなり、良好な接着面が得られ難い傾向がある。

50

【0011】

極限粘度を0.4～1.4リットル／gの範囲にするためには、重合時間を3時間以上とすることが好ましい。

【0012】

本発明における極限粘度は、後述するように、まず、試料0.3gを25℃のクロロホルム30mlに溶解させて溶解液を製造する。25℃のクロロホルムの落下秒数が80～100秒の範囲内であるオストワルド型細管式粘度管により溶剤に対する溶解液の相対粘度(η_{rel})を求めて、式 $[\eta] = (\eta_{rel}^{1/3} - 1) \times 3 / C$ (Cは濃度(g／リットル))を表す)から求めた。

(表面粗さ)

本発明のメタクリレート系樹脂板は、中心線平均粗さ(R_a)が0.5μm以下、最大高さ(R_{max})が5μm以下の表面を、少なくとも1つ有することが好ましい。中心線平均粗さ(R_a)は0.35μm以下であることが好ましく、最大高さ(R_{max})は3μm以下であることが好ましい。

【0013】

メタクリル板の表面粗さが粗い場合には、接着層にキズ及びくもりが発生し外観を損なう傾向がある。重合接着は、例えば本発明のメタクリレート系樹脂板を水槽用メタクリル板として使用する場合には、強度を上げるために複数枚の重合接着として行うことが一般的である。メタクリル板の表面粗さが粗い場合には、このような重合接着の場合に、上記したキズ及びくもりが発生し外観を損なう傾向が顕著になる。なお、重合接着する方法としては、重合硬化された際の屈折率が樹脂板の屈折率と同一のシラップを、樹脂板で挟み込んで、そのシラップをレドックス重合、または熱重合させて樹脂板同士を接着させる方法が挙げられる。

【0014】

本発明における表面粗さ(R_a および R_{max})は、後述するような条件下で、JIS-B-0651に規定された触針式表面粗さ測定器を用いて測定することができる。

【0015】

このように好適な表面粗さを達成するためには、鋳型としては鏡面状のガラス板、あるいは研磨された金属板を使用することが好ましい。中でも、鏡面状のガラス板を使用することが特に好適である。

(ガラス鏡面の転写面)

本発明のメタクリレート系樹脂板は、少なくとも1つのガラス鏡面の転写面を有することが好ましい。このように少なくとも1つのガラス鏡面の転写面を有することにより、より優れた外観を容易に得ることができる。

【0016】

大尺板において、ガラス鏡面を有するためには、通常は、鏡面状のガラスを鋳型として使用するか、または研削研磨にて金属等の鋳型の表面を仕上げるのが好ましい。前者の方法のように鏡面状のガラスを鋳型として使用した場合、従来技術においては、メタクリレート系樹脂の重合過程における発熱、体積収縮及び鋳型からの剥離時に破損し易い傾向がある。これを解決するために、鋳型として強化ガラスが使用されるが、xz面の面積が10m²を越える強化ガラスはない。

【0017】

他方、上記した後者の方法に関して、単板の金属鋳型を鏡面まで研削研磨することは、通常は非常に困難であり、且つ、金属鋳型の「うねり」は除去できない。これに対して、本発明によれば、非強化ガラスを鋳型として使用し、10m²以上のガラス鏡面の転写面を有するメタクリレート系樹脂板を容易且つ安価に得ることができる。

(メタクリレート系樹脂板の製造方法)

本発明のメタクリレート系樹脂板はメチルメタクリレート(以下、「MMA」という場合がある)単位を含む。必要に応じて、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレー

10

20

30

40

50

ト、ベンジルメタクリレート等のMMA以外のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル等のMMAと共重合可能な他の単量体単位を含有してもよい。他の単量体単位は40質量%以下であることが好ましい。

【0018】

本発明のメタクリル系樹脂板の製造方法としては、10時間半減温度が65℃以下の重合開始剤とメチルメタクリレートとを含む重合性原料を、ガラスまたは金属からなる2枚の平板とガスケットとからなる鋳型に注入し、30～65℃の温度で重合し、更に100～135℃の温度で重合し、重合終了後の樹脂板の冷却速度が10℃/hr以下であり、且つ、75℃以下まで冷却し、鋳型から樹脂板を剥離する製造方法が好ましい。

10

（重合性原料）

10時間半減期温度が65℃より高い重合開始剤を用いるとゲル硬化の重合発熱が大きくなり、鋳型とメタクリレート系樹脂板が剥がれ、表面にヒケ欠陥（重合途中にメタクリル樹脂と鋳型が部分的に剥離し、この部分が密着している部分と比較して薄くなり、生成物表面に段差ができる現象）が発生する傾向が強まる。したがって、10時間半減期温度は65℃以下であることが好ましい。本発明においては、50℃以下の10時間半減期温度を有する重合開始剤を用いることが好ましい。

【0019】

より具体的には、重合開始剤としては、2, 2'-（2, 4-ジメチルイソバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系重合開始剤や、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（4-tert-ブチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカネート等の過酸化物系重合開始剤等を含有させることが好ましい。また、必要に応じて、重合開始剤を2種類組み合わせ使用してもよい。

20

【0020】

重合性原料は、10時間半減温度が65℃以下の重合開始剤とメチルメタクリレートとを含むことが好ましい。前述したように、MMAと共重合可能な他の単量体を含有してもよい。重合性原料はMMA等の一部が重合した重合体とMMA等との混合物からなるシロップであってもよい。

【0021】

重合性原料には、分子量を調整するためにtert-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等のメルカプタン系連鎖移動剤、及びターピノレン（terpinolene）、 α -テルピネン等のテルピノイド系連鎖移動剤を含有してもよい。

30

【0022】

更に、本発明の製造方法において、必要に応じて、重合性原料に着色剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、重合禁止剤、他の帯電防止剤、充てん剤等の添加剤を添加することができる。

（鋳型）

本発明において、鋳型として使用すべきガラスまたは金属からなる2枚の平板は、表面の中心線平均粗さ（ R_a ）が0.5 μm 以下、最大高さ（ R_{max} ）が5 μm 以下であることが好ましい。

40

【0023】

上記ガラスまたは金属とともに鋳型を構成すべきガスケットは、軟質塩化ビニル、ポリエチレンエラストマー、ポリウレタンエラストマー、エチレンビニルアセテート等の軟質物であることが好ましい。

【0024】

ガスケットと重合性原料との間にメタクリル酸メチルに実質的に膨潤しない基材に接着剤または粘着剤が塗布されたテープを介することが好ましい。その理由は、ガスケットと重合性原料とが直接に接触する場合には、該ガスケットから、重合性原料にガスケット中の組成分が移行し、ガスケット接触部位近傍における重合が阻害されることにより、近傍の剥離性が悪化する可能性があるからである。このような場合、重合物を剥離する際に鋳型

50

が破損される、または重合物たるメタクリレート系樹脂板が割れる可能性がある。

【0025】

上記テープ基材の好ましい材質としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン等が挙げられる。好ましい接着／粘着剤としては、ゴム系、アクリル系等が挙げられる。

（重合方法）

本発明においては、２段階の重合を用いることが好ましい。第１段の重合においては、重合性原料を鋳型に注入し、２０～６５℃の温度で重合することが好ましい。重合温度が２０℃未満では、重合時間が長くなりすぎて、経済的に不利となる。他方、重合温度が６５℃より高いと加熱時に光学的歪が発生し易くなる。更には、重合温度が６５℃より高いと、高温処理移行時に鋳型とメタクリレート系樹脂板が剥離し、水が境界面に入り込み表面欠陥となる傾向が強まる。第１段の重合温度は、更には３０～５０℃の範囲が好ましい。

10

【0026】

第２段の重合においては、１００～１３５℃の温度で重合を行うことが好ましい。重合温度が１００℃未満では重合が不十分となり、未重合モノマーによる耐熱性が低下する傾向がある。１３５℃より高いとメタクリレート重合物の解重合により、未重合モノマーが増大して、やはり耐熱性が低下する傾向がある。第２段の重合温度は、更には１１０～１３０℃の範囲が好ましい。

【0027】

重合終了後の樹脂板の冷却速度は１０℃／ｈｒ以下であることが好ましい。冷却速度が１０℃／ｈｒよりも大きいとメタクリレート系樹脂板が割れたり、鋳型が破損したりする傾向がある。冷却速度は、更には６℃／ｈｒ以下であることが好ましい。樹脂板は７５℃以下まで冷却し、鋳型から剥離することが好ましい。

20

【0028】

【実施例】

次に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0029】

以下の実施例および比較例中の物性は、下記の方法で評価した。

<極限粘度>

極限粘度の測定方法は、まず、試料０．３ｇを２５℃のクロロホルム３０ｍｌに溶解させて溶解液を製造する。ついで、２５℃のクロロホルムの落下秒数が８０～１００秒の範囲内であるオストワルド型細管式粘度管により溶剤に対する溶解液の相対粘度（ η_{rel} ）を求めて、式 $[\eta] = (\eta_{rel}^{1/3} - 1) \times 3 / C$ （ C は濃度（ｇ／リットル）を表す）から求めた。上記式中、 C は濃度（ｇ／リットル）である。

30

<メタクリル系樹脂板の外観>

太陽光下、または蛍光灯下において、反射光及び透過光にてメタクリレート系樹脂板を目視にて観察する。

<表面粗さ測定>

JIS-B-0651に規定された、触針式表面粗さ測定器（MITUTOYO SUFFTEST 201）にて被測定面を測定して、被測定面の断面曲線を得る。次いで、このようにして得られた被測定面の断面曲線を、JIS-B-0601に規定された R_a または R_{max} で表す。なお、カットオフ値は２．５mm、測定長さは１２．５mmとし、任意に４点測定して算術平均する。

40

〔実施例１〕

<略称の説明>

MMA：メチルメタクリレート

AIBN：アゾビスイソブチロニトリル

AMBN：２，２'-アゾビス（４-メトキシ２，４-ジメチルバレロニトリル）

TV-P：２-（５-メチル-２-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール

AOT：スルホコハク酸ジオクチルナトリウム

50

メチルメタクリレートの重合体と単量体の混合物（B型粘度計で測定した粘度100センチポイズ、混合物中の重合体含有率（以下、「重合率」という）10質量%）100質量部に対して、更にこの混合体に重合開始剤AIBNを0.0003質量部、AMBNを0.001質量部、離型剤AOT（商品名、アメリカンシアナミド社製）を0.003質量部を添加して混合し、重合性原料とした。

【0030】

この原料を15kPaの減圧下、30分間攪拌し、10分間静置することによって溶存空気を除去した後、塩化ビニル樹脂製のガスケットおよび厚さ8mmの表面研磨加工（ $R_a = 0.35 \mu\text{m}$ 、 $R_{\text{max}} = 2.1 \mu\text{m}$ ）された3m×8mのステンレス板2枚よりなり、クランプで固定され、間隔50mmに形成された鑄型に流し込んだ。この重合性原料を注

10

【0031】

上記冷却後の鑄型とメタクリレート樹脂板を剥離したところ、板厚40mm、xz面の面積20m²のメタクリレート樹脂板がワレなく得られた。この樹脂板の表面粗さを触針式表面粗さ計（ミットヨ社製）にて測定したところ、 $R_a = 0.34 \mu\text{m}$ 、 $R_{\text{max}} = 2.1 \mu\text{m}$ であった。

【0032】

更に、このステンレス板を用いて製造したメタクリレート樹脂板の片面を、振動式研磨機を用いてサンドペーパーによって研削研磨し、うねりを除去し、鏡面に仕上げたメタクリレート樹脂板2枚を重合接着したところ、キズ、くもりがない良好な接着面を得た。このメタクリレート樹脂板の極限粘度は、1.2リットル/gであった。

20

〔実施例2〕

メチルメタクリレートの重合体と単量体の混合物（粘度100センチポイズ、重合率10質量%）100質量部に対して、更にこの混合体に重合開始剤AIBNを0.0003質量部、AMBNを0.001質量部、離型剤AOT（商品名、アメリカンシアナミド社製）を0.003質量部を添加し混合して、重合性原料とした。

【0033】

この原料を減圧にして溶存空気を除去した後、ニチバン製ポリエステル粘着テープを貼り付けた塩化ビニル製のガスケット、および厚さ12mmの3m×8mの非強化鏡面ガラス（表面粗さは、検出限界（0.01μm）以下であった）の2枚よりなり、クランプで固定され、間隔50mmに形成された鑄型に流し込んだ。

30

【0034】

この重合性原料を注入した鑄型を35℃の温水に浸漬させ、100時間重合した。ついで、該鑄型を40℃の加熱炉の中に入れ、6℃/hrの速度で昇温し、120℃の温度で4時間重合し、5℃/hrの速度で70℃まで降温した。

【0035】

上記冷却後の鑄型とメタクリレート樹脂板を剥離したところ、鑄型の破損なく、且つ板厚40mm、xz面の面積20m²のメタクリレート樹脂板をワレなく得られた。このメタクリレート樹脂板の極限粘度は、1.2リットル/gであった。

40

【0036】

更に、この鏡面ガラスを用いて製造したメタクリレート樹脂板2枚を、研削研磨することなく、重合接着したところ、キズ、くもりがない良好な接着面を得た。

〔比較例1〕

メチルメタクリレートの重合体と単量体の混合物（粘度100センチポイズ、重合率10質量%）100質量部に対して、更にこの混合体に重合開始剤AIBNを0.0003質量部、AMBNを0.001質量部、離型剤AOT（商品名、アメリカンシアナミド社製）を0.003質量部を添加し混合して、重合性原料とした。

【0037】

50

この原料を減圧にして溶存空気を除去した後、ガスケットおよび厚さ12mmの3m×8mの非強化鏡面ガラス2枚よりなる、間隔50mmに形成された鑄型に流し込んだ。この重合性原料を注入した鑄型を35℃の温水に浸漬させ、100時間重合した。ついで、該鑄型を40℃の加熱炉の中に入れ、10℃/hrの速度で昇温し、120℃の温度で4時間重合し、20℃/hrの速度で70℃まで降温した。

【0038】

上記冷却後の鑄型とメタクリレート樹脂板を剥離しようとしたところ、鑄型であるガラスが破損しており、且つメタクリレート樹脂板の表面にはキズおよびヒケが発生していた。ここで言うヒケとは、重合途中にメタクリル樹脂と鑄型が部分的に剥離し、この部分が密着している部分と比較して薄くなり、段差ができる現象を言う。

10

【0039】

【発明の効果】

本発明によれば、外観に優れた大型サイズのメタクリレート系樹脂板を容易に得ることができる。

【0040】

更に、本発明の製造方法によれば、このような樹脂板を生産性よく得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 7/02 (2006.01) C 0 9 J 7/02 Z
B 2 9 K 33/04 (2006.01) B 2 9 K 33:04
B 2 9 L 7/00 (2006.01) B 2 9 L 7:00

(72)発明者 今崎 勝美
広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 登録実用新案第 3 0 5 1 8 0 0 (J P, U)
特開平 0 9 - 0 2 5 3 0 5 (J P, A)
特開平 0 7 - 2 5 2 3 2 3 (J P, A)
特開昭 5 2 - 0 7 2 7 9 4 (J P, A)
特開昭 5 2 - 0 5 9 6 9 4 (J P, A)
特開昭 6 1 - 0 1 4 9 1 4 (J P, A)
特開 2 0 0 1 - 0 5 5 4 0 6 (J P, A)
特開昭 6 1 - 1 0 8 6 3 0 (J P, A)
特開昭 4 9 - 0 9 9 1 8 7 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C08J5/00-5/24
C08F2/00
C08F20/18
B29C39/00-39/38