

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-131077

(P2012-131077A)

(43) 公開日 平成24年7月12日(2012.7.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36 1 0 2	4 F 1 0 0
B 2 9 C 45/14 (2006.01)	B 2 9 C 45/14	4 F 2 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2010-283623 (P2010-283623)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成22年12月20日(2010.12.20)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
		(74) 代理人	100104318 弁理士 深井 敏和
		(72) 発明者	杉村 紀夫 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 株式会社内
		(72) 発明者	赤田 勝己 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度と成形容易性に優れ、かつ、耐溶剤性に優れる積層体およびそれを用いた成形体貼合用の加飾用積層体、加飾用シート、加飾成形品を提供する。

【解決手段】 ポリカーボネート樹脂を樹脂成分とするポリカーボネート樹脂材料からなる層(A)の少なくとも一方の面に、環構造を有する熱可塑性樹脂を樹脂成分とする熱可塑性樹脂材料からなる層(B)が積層されてなる積層体であって、前記ポリカーボネート樹脂材料のガラス転移点TgA()を125 以下とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリカーボネート樹脂を樹脂成分とするポリカーボネート樹脂材料からなる層(A)の少なくとも一方の面に、環構造を有する熱可塑性樹脂を樹脂成分とする熱可塑性樹脂材料からなる層(B)が積層されてなる積層体であって、

前記ポリカーボネート樹脂材料のガラス転移点 T_g (A)が 125 以下であることを特徴とする積層体。

【請求項 2】

前記環構造がラクトン環構造である請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 3】

前記熱可塑性樹脂がメタクリル樹脂である請求項 1 または 2 に記載の積層体。

【請求項 4】

ポリカーボネート樹脂材料が、ポリカーボネート樹脂 $70 \sim 99$ 重量部及び可塑剤 $1 \sim 30$ 重量部を含有するポリカーボネート樹脂組成物である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 5】

前記可塑剤がリン酸エステル系化合物である請求項 4 に記載の積層体。

【請求項 6】

前記熱可塑性樹脂材料が、環構造を有する熱可塑性樹脂 100 重量部に対して紫外線吸収剤 $0.5 \sim 10$ 重量部を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 7】

全体の厚さが $20 \sim 200 \mu m$ であり、層(A)の厚さが全体の厚さの $10 \sim 80\%$ であり、かつ層(B)の厚さが $10 \mu m$ 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 8】

ポリカーボネート樹脂材料と熱可塑性樹脂材料とが共押出成形されてなる請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 9】

層(A)の一方の面に層(B)が積層されてなる請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 10】

層(A)の両方の面に層(B)が積層されてなる請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 11】

請求項 9 に記載の積層体の層(A)側の面に、加飾が施されてなることを特徴とする加飾用積層体。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の積層体の一方の面に、加飾が施されてなることを特徴とする加飾用積層体。

【請求項 13】

請求項 11 又は 12 に記載の加飾用積層体の加飾側の面に、熱可塑性樹脂シートが積層されてなることを特徴とする加飾用シート。

【請求項 14】

請求項 11 又は 12 に記載の加飾用積層体の加飾側の面に、熱可塑性樹脂が射出成形されてなることを特徴とする加飾成形品。

【請求項 15】

請求項 13 に記載の加飾用シートの熱可塑性樹脂シート側の面に、熱可塑性樹脂が射出成形されてなることを特徴とする加飾成形品。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層体およびそれを用いた成形体貼合用の加飾用積層体、加飾用シート、加飾成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、メタクリル樹脂フィルムは透明性、耐候性、表面硬度、表面外観、表面光沢に優れることから、自動車内装や家電製品などの成形品の表面への加飾用フィルムとして成形品の表面に貼合される透明材料やディスプレイなどの光学関連などの用途に幅広く使用されている。しかしながら、透明材料用途のメタクリル樹脂フィルムは、機械的強度や耐溶剤性が十分ではなかった。

10

【0003】

特許文献1には、メタクリル樹脂フィルムの機械的強度と耐溶剤性を向上させるために、メタクリル系樹脂を含有する層に、ラクトン環構造を有する熱可塑性樹脂を含有する層を積層してなる透明熱可塑性樹脂積層体が提案されている。しかしながら、該積層体は、機械的強度が十分ではなく、さらには、自動車内で芳香剤として使用される溶剤に対する耐性が低く、かかる溶剤により積層体表面が白化する問題があった。

【0004】

また、優れた機械的強度や耐溶剤性を有する熱可塑性樹脂積層体として、特許文献2には、ポリカーボネート樹脂を主成分とする層の表面に、ラクトン環構造を有する熱可塑性樹脂を含有する層を積層してなる熱可塑性樹脂積層体が提案されている。しかしながら、該積層体は、ポリカーボネート樹脂を主成分とすることで、芳香剤への耐性と機械的強度に優れるが、高温で成形加工する必要があり、成形容易性に問題があった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2002-120326号公報

【特許文献2】特開2002-254544号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

本発明の課題は、機械的強度と成形容易性に優れ、かつ、耐溶剤性に優れる積層体およびそれを用いた成形体貼合用の加飾用積層体、加飾用シート、加飾成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、ガラス転移点が125以下であるポリカーボネート樹脂を樹脂成分とするポリカーボネート樹脂材料からなる層(A)の少なくとも一方の面に、環構造を有する熱可塑性樹脂を樹脂成分とする熱可塑性樹脂材料からなる層(B)を積層することにより、機械的強度と成形容易性に優れ、かつ、耐溶剤性に優れる積層体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0008】

すなわち、本発明は以下の構成からなる。

(1) ポリカーボネート樹脂を樹脂成分とするポリカーボネート樹脂材料からなる層(A)の少なくとも一方の面に、環構造を有する熱可塑性樹脂を樹脂成分とする熱可塑性樹脂材料からなる層(B)が積層されてなる積層体であって、前記ポリカーボネート樹脂材料のガラス転移点 T_g (A)が125以下であることを特徴とする積層体。

(2) 前記環構造が、ラクトン環構造である前記(1)に記載の積層体。

(3) 前記熱可塑性樹脂がメタクリル樹脂である前記(1)または(2)に記載の積層体。

50

(4) ポリカーボネート樹脂材料が、ポリカーボネート樹脂70～99重量部及び可塑剤1～30重量部を含有するポリカーボネート樹脂組成物である前記(1)～(3)のいずれかに記載の積層体。

(5) 前記可塑剤がリン酸エステル系化合物である前記(4)に記載の積層体。

(6) 前記熱可塑性樹脂材料が、環構造を有する熱可塑性樹脂100重量部に対して紫外線吸収剤0.5～10重量部を含有することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の積層体。

(7) 全体の厚さが20～200 μm であり、層(A)の厚さが全体の厚さの10～80%であり、かつ層(B)の厚さが10 μm 以上である前記(1)～(6)のいずれかに記載の積層体。

(8) ポリカーボネート樹脂材料と熱可塑性樹脂材料とが共押出成形されてなる前記(1)～(7)のいずれかに記載の積層体。

(9) 層(A)の一方の面に層(B)が積層されてなる前記(1)～(8)のいずれかに記載の積層体。

(10) 層(A)の両方の面に層(B)が積層されてなる前記(1)～(8)のいずれかに記載の積層体。

(11) 前記(9)に記載の積層体の層(A)側の面に、加飾が施されてなることを特徴とする加飾用積層体。

(12) 前記(10)に記載の積層体の一方の面に、加飾が施されてなることを特徴とする加飾用積層体。

(13) 前記(11)又は(12)に記載の加飾用積層体の加飾側の面に、熱可塑性樹脂シートが積層されてなることを特徴とする加飾用シート。

(14) 前記(11)又は(12)に記載の加飾用積層体の加飾側の面に、熱可塑性樹脂が射出成形されてなることを特徴とする加飾成形品。

(15) 前記(13)に記載の加飾用シートの熱可塑性樹脂シート側の面に、熱可塑性樹脂が射出成形されてなることを特徴とする加飾成形品。

【発明の効果】

【0009】

機械的強度と成形容易性に優れ、かつ、耐溶剤性に優れる積層体およびそれを用いた成形体貼合用の加飾用積層体、加飾用シート、加飾成形品を製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の積層体は、ポリカーボネート樹脂を樹脂成分とするポリカーボネート樹脂材料からなる層(A)の少なくとも一方の面に、環構造を有する熱可塑性樹脂を樹脂成分とする熱可塑性樹脂材料からなる層(B)が積層されてなる。

ここで、ポリカーボネート樹脂材料とは、ポリカーボネート樹脂を必須成分とし、必要により他の成分を含有するものであり、すなわち、ポリカーボネート樹脂又はポリカーボネート樹脂組成物を意味する。

また、熱可塑性樹脂材料とは、環構造を有する熱可塑性樹脂を必須成分とし、必要により他の成分を含有するものであり、すなわち、環構造を有する熱可塑性樹脂又は環構造を有する熱可塑性樹脂組成物を意味する。

【0011】

<ポリカーボネート樹脂>

層(A)を構成するポリカーボネート樹脂材料の必須成分であるポリカーボネート樹脂としては、例えば、二価フェノールとカルボニル化剤とを界面重縮合法や溶融エステル交換法などで反応させることにより得られるもの、カーボネートプレポリマーを固相エステル交換法などで重合させることにより得られるもの、環状カーボネート化合物を開環重合法で重合させることにより得られるものなどが挙げられる。

【0012】

二価フェノールとしては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒ

10

20

30

40

50

ドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス{(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチル)フェニル}メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチル)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromo)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(3-イソプロピル-4-ヒドロキシ)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フェニル}プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチルブタン、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}フルオレン、
 , ' - ビス(4-ヒドロキシフェニル)-o-ジイソプロピルベンゼン、
 , ' - ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、
 , ' - ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5,7-ジメチルアダマンタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエステルなどが挙げられ、必要に応じてそれらの2種以上を用いることもできる。

【0013】

中でも、ビスフェノールA、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3-ジメチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン及び
 , ' - ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンからなる群から選ばれる二価フェノールを単独で又は2種以上用いるのが好ましく、特に、ビスフェノールAの単独使用や、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンと、ビスフェノールA、2,2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン及び
 , ' - ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンからなる群れから選ばれる1種以上の二価フェノールとの併用が好ましい。

【0014】

カルボニル化剤としては、例えば、ホスゲンなどのカルボニルハライド、ジフェニルカーボネートなどのカーボネートエステル、二価フェノールのジハロホルメートなどのハロホルメートなどが挙げられ、これらを単独で用いてもよいが、必要に応じてそれらの2種以上を用いることもできる。

【0015】

層(A)を構成するポリカーボネート樹脂材料は、そのガラス転移点TgA()が、通常125 以下であり、好ましくは120 以下であるのがよい。TgA()が、125 よりも高いと成形加工が困難になる。

また、本発明の積層体の加工成形が容易で、射出成形同時貼合用途に好適な積層体を得るために、層(A)を構成するポリカーボネート樹脂材料は、そのガラス転移点TgA()が、層(B)を構成する熱可塑性樹脂材料のガラス転移点TgB()との関係で、式： $|TgB - TgA| < 25$ を満たすようにする。すなわち、TgAとTgBの差が25 より小さくなるようにする。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

< 可 塑 剤 >

ポリカーボネート樹脂材料としては、上記ガラス転移点範囲内であるポリカーボネート樹脂を単独で使用してもよいし、ポリカーボネート樹脂に他の成分を混合して、上記ガラス転移点範囲にしたポリカーボネート樹脂組成物を使用してもよい。ポリカーボネート樹脂組成物としては、特にポリカーボネート樹脂及び可塑剤を含有したものが好ましく用いられる。

【 0 0 1 7 】

可塑剤としては、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェートなどのリン酸エステル系化合物、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ビス(2-エチルヘキシルフタレート)、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソニルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレートなどのフタル酸エステル系化合物、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテートなどのトリメリット酸エステル系化合物、ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ビス(ブチルジグリコール)アジペート、ビス(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジエチルサクシネートなどの脂肪族二塩基酸エステル系化合物、メチルアセチルリシノレートなどのリシノール酸エステル系化合物、トリアセチン、オクチルアセテートなどの酢酸エステル系化合物、N-ブチルベンゼンスルホンアミドなどのスルホンアミド系化合物などが挙げられる。中でも、ポリカーボネート樹脂との相溶性が良いこと、相溶後の樹脂の透明性が良いことから、リン酸エステル系化合物、特にクレジルジフェニルホスフェートやトリクレジルホスフェートが好ましい。

【 0 0 1 8 】

ポリカーボネート樹脂と可塑剤との配合割合は、両者の合計100重量部に対して、ポリカーボネート樹脂が70~99重量部、可塑剤が1~30重量部であり、好ましくは、ポリカーボネート樹脂が90~98重量部、可塑剤が2~10重量部であるのが良い。ポリカーボネート樹脂と可塑剤の合計100重量部に対して、可塑剤の配合割合が1重量部より少ないと、可塑化効果が不十分でTgAが十分に下がらず、TgAを125以下にするのが難しくなり、得られる積層体の加工成形が困難となる。逆に可塑剤の配合割合が30重量部より多いと、ポリカーボネート樹脂組成物の流動性が著しく大きくなり、熱可塑性樹脂材料と積層して共押出成形する方法では、外観が良好な多層フィルムを得るのが難しくなる。

【 0 0 1 9 】

< 環 構 造 を 有 す る 熱 可 塑 性 樹 脂 >

層(B)を構成する熱可塑性樹脂材料の必須成分である熱可塑性樹脂は、分子鎖中に環構造を有するものであればよく、その環構造としては、例えば、ラクトン環構造、無水グルタル酸構造、グルタル酸イミド構造、無水マレイン酸構造、マレイミド構造などが挙げられ、これらの中でもラクトン環構造が好ましい。また、その樹脂成分は特に制限されないが、アクリル系樹脂、とりわけメタクリル樹脂が、得られるフィルムの透明性、表面硬度などの点で好ましい。

【 0 0 2 0 】

環構造を有する熱可塑性樹脂として、例えば、分子鎖中にラクトン環構造を有するメタクリル樹脂は、分子鎖中に水酸基とエステル基とを有するメタクリル樹脂を、分子内で環化縮合反応させることにより得ることができる。分子鎖中に水酸基とエステル基とを有するメタクリル樹脂としては、例えば、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル及び2-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルなどの単量体を含む単量体成分を重合して

10

20

30

40

50

得られるものを挙げることができる。

【0021】

メタクリル酸アルキルとしては、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、メタクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられ、そのアルキル基の炭素数は通常1~8、好ましくは1~4である。中でもメタクリル酸メチルが好ましく用いられる。

【0022】

アクリル酸アルキルとしては、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、アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられ、そのアルキル基の炭素数は通常1~8、好ましくは1~4である。

10

【0023】

2-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルとしては、例えば、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エステル系単量体が好ましく挙げられる。

2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸プロピル、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸ブチル等が挙げられ、そのアルキル基の炭素数は通常1~8、好ましくは1~4である。中でも、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチルが好ましく用いられる。

【0024】

また、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル及び2-(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキル以外の単量体を用いることも可能であり、単官能単量体、すなわち分子内に重合性の炭素-炭素二重結合を1個有する化合物が好ましく用いられる。

20

分子内に重合性の炭素-炭素二重結合を1個有する化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族アルケニル化合物、アクリロニトリルなどのアルケニルシアン化合物、メタクリル酸、アクリル酸等が挙げられる。

【0025】

なお、メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸アルキル、及びこれら以外の単量体は、それぞれ、必要に応じてそれらの2種以上を用いてもよい。

【0026】

単量体成分の好ましい組成は、全単量体の合計を100重量%として、メタクリル酸アルキルが95~100重量%、アクリル酸アルキルが0~50重量%、2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸アルキルが5~50重量%、これら以外の単量体が0~30重量%であるのがよい。2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸アルキルの割合が前記範囲より少ないと、これら単量体成分を重合して得られる重合体における環構造の量が少なくなるため、耐溶剤性が低くなるおそれがある。

30

【0027】

分子鎖中に水酸基およびエステル基を有する前記メタクリル樹脂は、その単量体成分を、溶液重合、塊状重合などの方法により重合させることにより、調製することができる。その際、好適な積層体への成形容易性を示す粘度を得るため、重合時に連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤の量は、単量体の種類やその割合などに応じて、適宜決定すればよい。

40

【0028】

分子鎖中にラクトン環構造を有するメタクリル樹脂は、分子鎖中に水酸基およびエステル基を有する前記メタクリル樹脂を、有機リン化合物を触媒として用いるなどの方法により環化縮合させることにより、調製することができる。この環化縮合反応とは、加熱により、前記メタクリル樹脂の分子鎖中に存在する水酸基とエステル基、若しくはさらにカルボキシル基が環化縮合してラクトン環構造を生じる反応である。

【0029】

層(B)を構成する熱可塑性樹脂材料は、そのガラス転移点T_gB()は、上記関係

50

式： $|TgB - TgA| < 25$ を満たすガラス転移点範囲内であればよく、好ましくは、 TgB は、 $110 \sim 140$ であるのがよい。 TgB が 140 を超えると、成型性の点から好ましくない。

【0030】

<紫外線吸収剤>

熱可塑性樹脂材料は、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。紫外線吸収剤を含有することで、紫外線が吸収され、層(A)の少なくとも一方の面に層(B)を積層させた際に、層(A)および層(B)における光エネルギーによる分解劣化を防止することができ、太陽光などの紫外線を有する光が当たる場所で使用されるような場合、積層体の安定性を向上することができる。

10

【0031】

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤を、それぞれ単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤としては、例えば、2,2 - メチレンビス〔6 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェノール〕、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ビス(, - ジメチルベンジル)フェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 5 - クロロ - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロ - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - tert - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - tert - オクチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - (3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタルイミドメチル) - 5 - メチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

20

ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤としては、例えば、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 4 - クロロベンゾフェノン、2, 2 - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 2 - ジヒドロキシ - 4, 4 - ジメトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

30

なかでも、フィルムからの揮発分を少なくし、また印刷絵柄の劣化を防止する観点からは、高分子量のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、例えば、2, 2 - メチレンビス〔6 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェノール〕などが好ましい。

【0032】

紫外線吸収剤の含有量は、環構造を有する熱可塑性樹脂100重量部に対して、紫外線吸収剤が0.5 ~ 10重量部、好ましくは、0.8 ~ 8重量部、さらに好ましくは1 ~ 7重量部であるのがよい。紫外線吸収剤の含有量が0.5重量部より少ないと、紫外線吸収剤による紫外線エネルギーの吸収が充分でなく、層(A)の少なくとも一方の面に層(B)を積層させた際に、層(A)および層(B)、特に層(A)における分解劣化が進行し、積層体が黄変するなどして好ましくない。逆に紫外線吸収剤の含有量が10重量部より多いと、コストに見合った効果が得られない。

40

【0033】

<アクリルゴム粒子>

熱可塑性樹脂材料は、アクリルゴム粒子を含有することが好ましい。アクリルゴム粒子を含有することで、得られる積層体をより割れ難くすることができる。

【0034】

アクリルゴム粒子は、ゴム成分としてアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体を含有する粒子であり、この弾性重合体のみからなる単層構造の粒子であってもよいし、この弾性重合体からなる層を有する多層構造の粒子であってもよいが、熱可塑性樹脂材料から

50

なる層(B)の表面硬度の点から、多層構造の粒子であることが好ましい。また、この弾性重合体は、アクリル酸エステルの単独重合体であってもよいし、アクリル酸エステル50重量%以上とこれ以外の単量体50重量%以下との共重合体であってもよい。ここで、アクリル酸エステルとしては、通常、アクリル酸のアルキルエステルが用いられる。

【0035】

アクリル酸エステルを主体とする弾性重合体の好ましい単量体組成は、全単量体の合計100重量%を基準として、アクリル酸アルキルが50~99.9重量%、メタクリル酸アルキルが0~49.9重量%、これら以外の単官能単量体が0~49.9重量%、及び多官能単量体が0.1~10重量%である。

【0036】

弾性重合体におけるアクリル酸アルキルの例としては、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたアクリル酸アルキルの例と同様であり、そのアルキル基の炭素数は通常1~8、好ましくは1~4である。

【0037】

弾性重合体におけるメタクリル酸アルキルの例としては、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたメタクリル酸アルキルの例と同様であり、そのアルキル基の炭素数は通常1~8、好ましくは1~4である。

【0038】

アクリル酸アルキルおよびメタクリル酸アルキル以外の単官能単量体の例としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族アルケニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのアルケニルシアン化合物、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミドが挙げられる。中でもスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族アルケニル化合物が好ましく用いられる。

【0039】

多官能単量体の例としては、エチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどの多価アルコールのポリ不飽和カルボン酸エステル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、ケイ皮酸アリルなどの不飽和カルボン酸のアルケニルエステル、フタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどの多塩基酸のポリアルケニルエステル、ジビニルベンゼンなどの芳香族ポリアルケニル化合物が挙げられる。中でも、不飽和カルボン酸のアルケニルエステルや、多塩基酸のポリアルケニルエステルが好ましく用いられる。

【0040】

なお、上記のメタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル、これら以外の単官能単量体、及び多官能単量体は、それぞれ、必要に応じてそれらの2種以上を用いてもよい。

【0041】

アクリルゴム粒子として多層構造のものを使用する場合、その好適な例としては、上述したアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体からなる層の外側に、メタクリル酸エステルを主体とする重合体からなる層を有するもの、すなわち、上述したアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体を内層とし、メタクリル酸エステルを主体とする重合体を外層とする、少なくとも2層構造のものを挙げることができる。ここで、外層の重合体の単量体成分であるメタクリル酸エステルとしては、通常、メタクリル酸アルキルが用いられる。

また、外層の重合体は、内層の弾性重合体100重量部に対し、通常10~400重量部、好ましくは20~200重量部の割合で形成するのがよい。外層の重合体を、内層の弾性重合体100重量部に対し10重量部以上とすることで、該弾性重合体の凝集が生じ難くなり、基材層の透明性が良好となる。

【0042】

上記外層の重合体の好ましい単量体組成は、全単量体の合計100重量%を基準として、メタクリル酸アルキルが50~100重量%、アクリル酸アルキルが0~50重量%、

10

20

30

40

50

これら以外の単官能単量体が 0 ~ 50 重量%、及び多官能単量体が 0 ~ 10 重量%である。

【0043】

上記外層の重合体におけるメタクリル酸アルキルの例としては、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたメタクリル酸アルキルの例と同様であり、そのアルキル基の炭素数は通常 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 である。中でもメタクリル酸メチルが好ましく用いられる。

【0044】

上記外層の重合体におけるアクリル酸アルキルの例としては、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたアクリル酸アルキルの例と同様であり、そのアルキル基の炭素数は通常 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 である。

10

【0045】

上記外層の重合体におけるメタクリル酸アルキル及びアクリル酸アルキル以外の単量体の例としては、先に弾性重合体の単量体成分として挙げたメタクリル酸アルキル及びアクリル酸アルキル以外の単官能単量体の例と同様である。

また、上記外層の重合体における多官能単量体の例としては、先に弾性重合体の単量体成分として挙げた多官能単量体の例と同様である。

【0046】

なお、上記外層の重合体におけるメタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル、これら以外の単量体、及び多官能単量体は、それぞれ、必要に応じてそれらの 2 種以上を用いてもよい。

20

【0047】

また、多層構造のアクリルゴム粒子の好適な例として、上記 2 層構造の内層である上述したアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体からなる層の内側に、さらにメタクリル酸エステルを主体とする重合体からなる層を有するもの、すなわち、このメタクリル酸エステルを主体とする重合体を内層とし、上述したアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体を中間層とし、先のメタクリル酸エステルを主体とする重合体を外層とする、少なくとも 3 層構造のものを挙げることもできる。ここで、内層の重合体の単量体成分であるメタクリル酸エステルとしては、通常、メタクリル酸アルキルが用いられる。また、内層の重合体は、中間層の弾性重合体 100 重量部に対し、通常 10 ~ 400 重量部、好ましくは 20 ~ 200 重量部の割合で形成するのがよい。

30

【0048】

上記内層の重合体の好ましい単量体組成は、全単量体の合計 100 重量%を基準として、メタクリル酸アルキルが 70 ~ 100 重量%、アクリル酸アルキルが 0 ~ 30 重量%、これら以外の単官能単量体が 0 ~ 30 重量%、及び多官能単量体が 0 ~ 10 重量%である。

【0049】

上記内層の重合体におけるメタクリル酸アルキルの例としては、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたメタクリル酸アルキルの例と同様であり、そのアルキル基の炭素数は通常 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 である。中でもメタクリル酸メチルが好ましく用いられる。

40

【0050】

上記内層の重合体におけるアクリル酸アルキルの例としては、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたアクリル酸アルキルの例と同様であり、そのアルキル基の炭素数は通常 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 である。

【0051】

上記内層の重合体におけるメタクリル酸アルキル及びアクリル酸アルキル以外の単量体の例としては、先に弾性重合体の単量体成分として挙げたメタクリル酸アルキル及びアクリル酸アルキル以外の単官能単量体の例と同様であり、また、上記内層の重合体における多官能単量体の例としては、先に弾性重合体の単量体成分として挙げた多官能単量体の例

50

と同様である。

【0052】

なお、上記内層の重合体におけるメタクリル酸アルキル、及びこれら以外の単量体は、それぞれ、必要に応じてそれらの2種以上を用いてもよい。

【0053】

アクリルゴム粒子は、先に述べたアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体の単量体成分を、乳化重合法などにより、少なくとも1段の反応で重合させることにより、調製することができる。その際、先に述べた如く、上記弾性重合体からなる層の外側に、メタクリル酸エステルを主体とする重合体からなる層を形成する場合は、この外層の重合体の単量体成分を、上記弾性重合体の存在下に、乳化重合法などにより、少なくとも1段の反応で重合させることにより、上記弾性重合体にグラフトさせればよい。また、先に述べた如く、上記弾性重合体からなる層の内側に、さらにメタクリル酸エステルを主体とする重合体からなる層を形成する場合は、まず、この内層の重合体の単量体成分を、乳化重合法などにより、少なくとも1段の反応で重合させ、次いで、得られる重合体の存在下に、上記弾性重合体の単量体成分を、乳化重合法などにより、少なくとも1段の反応で重合させることにより、上記内層の重合体にグラフトさせ、さらに、得られる弾性重合体の存在下に、上記外層の重合体の単量体成分を、乳化重合法などにより、少なくとも1段の反応で重合させることにより、上記弾性重合体にグラフトさせればよい。なお、各層の重合を、それぞれ2段以上で行う場合、いずれも、各段の単量体組成ではなく、全体としての単量体組成が所定の範囲内であればよい。

10

20

【0054】

アクリルゴム粒子の粒径については、該ゴム粒子中のアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体の層の平均粒子径が、 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.07 \sim 0.25 \mu\text{m}$ である。この弾性重合体の層の平均粒子径が $0.4 \mu\text{m}$ より大きいと、熱可塑性樹脂材料からなる層(B)の透明性が低下し透過率低下につながるため、好ましくない。また、この弾性重合体の層の平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ より小さいと、層(B)の表面硬度が低下して傷が付き易くなるなど好ましくない。

【0055】

なお、上記平均粒子径は、アクリルゴム粒子をメタクリル樹脂と混合してフィルム化し、その断面において酸化ルテニウムによる上記弾性重合体からなる層の染色を施し、電子顕微鏡で観察して、染色された部分の直径から求めることができる。すなわち、アクリルゴム粒子をメタクリル樹脂に混合し、その断面を酸化ルテニウムで染色すると、母相のメタクリル樹脂は染色されず、上記弾性重合体からなる層の外側にメタクリル酸エステルを主体とする重合体からなる層が存在する場合は、この外層の重合体も染色されず、上記弾性重合体からなる層のみが染色されるので、こうして染色され、電子顕微鏡でほぼ円形状に観察される部分の直径から、粒子径を求めることができる。上記弾性重合体からなる層の内側にメタクリル酸エステルを主体とする重合体からなる層が存在する場合は、この内層の重合体も染色されず、その外側の上記弾性重合体からなる層が染色された2層構造の状態を観察されることになるが、この場合は、2層構造の外側、すなわち上記弾性重合体からなる層の外径で考えればよい。

30

40

【0056】

熱可塑性樹脂材料とアクリルゴム粒子との配合割合は、両者の合計100重量部を基準として、熱可塑性樹脂材料が85～100重量部であり、アクリルゴム粒子が0～15重量部である。アクリルゴム粒子の配合割合が15重量部より大きいと、折り曲げ時や成形時などに白化し易くなり、また層(B)の表面硬度が低下して傷が付き易くなると共に、形状転写後の製品外観が悪くなる。したがって、アクリルゴム粒子を配合しなくても、フィルムとして必要な強度が得られる場合は、アクリルゴム粒子を配合しなくてもよい。

【0057】

また、アクリルゴム粒子中のアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体の量は、熱可

50

塑性樹脂材料及びアクリルゴム粒子の合計100重量部を基準として、0～10重量部であることが好ましく、0～8重量部であることがより好ましい。

【0058】

層(B)を構成する熱可塑性樹脂材料は、必要に応じて他の成分、例えば、有機系染料、無機系染料、顔料、酸化防止剤、帯電防止剤などを含有させてもよい

【0059】

また、マット調の意匠を発現させるためには、層(A)を構成するポリカーボネート樹脂材料、若しくは層(B)を構成する熱可塑性樹脂材料、又はその両方に、有機系微粒子又は無機系微粒子を含有させて、層(A)及び/又は層(B)を光拡散性のマット層とするのが有効である。

有機系微粒子としては、例えば架橋アクリル系重合体粒子や架橋スチレン系重合体粒子が用いられ、無機系微粒子としては、例えばシリカやアルミナなどが用いられる。

これら微粒子の含有量は、要望する表面光沢や意匠により適宜調整されるが、ポリカーボネート樹脂材料に含有させるのであれば、該ポリカーボネート樹脂材料100重量%に対して通常0.1～50重量%、また熱可塑性樹脂材料に含有させるのであれば、該熱可塑性樹脂材料100重量%に対して、通常0.1～50重量%である。

【0060】

<積層体>

以上説明した層(A)の構成材料であるポリカーボネート樹脂材料と、層(B)の構成材料である熱可塑性樹脂材料とを用いて、層(A)の少なくとも一方の面に、層(B)を積層し一体化させることで、本発明の積層体が得られる。

層(A)の少なくとも一方の面に層(B)を積層し一体化させる方法としては、例えば、それぞれの構成材料を押出機にて溶融させ、フィードブロック法又はマルチマニホールド法を用いて積層させる共押出成形法や、ポリカーボネート樹脂材料を押出成形法などによりフィルム化し、このフィルムの表面に、熱可塑性樹脂材料を必要により溶剤に溶解してコーティングする方法などが挙げられ、なかでも共押出成形法が好ましく用いられる。

【0061】

共押出成形法は、それぞれの構成材料を溶融し、多層一体化させた積層樹脂をロールやベルトに密着させてフィルム成形を行う。このときのロールやベルトの本数や配置、材質は特に限定されないが、溶融した樹脂材料を2本の金属ロール間又は金属ロールと金属ベルトに接触、通過させて、ロールやベルトの表面を該積層樹脂に転写させる方法が、フィルム表面の面精度を高め、加飾性を向上させるうえで好ましい。あるいは、金属ロールと、弾性を有する金属ロールにより、両ロール面で該積層樹脂の両面を接触、通過させる方法は、成形時の歪みを低減させ、強度や熱収縮性の異方性を低減したフィルムを得るのに好適である。

金属弾性ロールとしては、例えば、軸ロールと、この軸ロールの外周面を覆うように配置され、積層樹脂に接触する円筒形の金属製薄膜とを備えて、これら軸ロールと金属製薄膜との間に水や油などの温度制御された流体が封入されたものや、ゴムロールの表面に金属ベルトを巻いたものなどが挙げられる。

【0062】

こうして得られる積層体は、その厚さが通常20～200 μm であり、好ましくは30～150 μm であり、より好ましくは50～100 μm である。積層体の厚さが200 μm より厚いと、例えば自動車内装材として成形する際に成形加工に時間がかかると共に、物性や意匠性の向上効果が小さく、コストも高くなる。一方、20 μm より薄いと、押出成形による製膜自体が、機械的制約により困難になると共に、破断強度が小さくなり、生産不具合の発生確率が高くなる。

ここで、多層フィルムの厚さは、製膜速度、T型ダイスの吐出口厚み、ロールの間隙などを調節することにより、調整できる。

【0063】

ポリカーボネート樹脂材料の層(A)は、その厚さが積層体全体の厚さの10～80%

10

20

30

40

50

であるのが好ましい。層(A)の厚さが積層体全体の厚さの10%より薄いと、積層体が脆く、割れ易くなる。また、熱可塑性樹脂材料の層(B)は、その厚さが通常10 μ m以上であり、好ましくは15 μ m以上であり、より好ましくは20 μ m以上である。層(B)の厚さが10 μ mより薄いと、表面硬度が不十分になる。なお、層(B)を層(A)の両面に配置する場合は、各層(B)の厚さを通常10 μ m以上とすればよく、好ましくは15 μ m以上、さらに好ましくは20 μ m以上である。

【0064】

<加飾用フィルム>

本発明の積層体は、加飾用フィルムとして好ましく用いられる。層(A)の一方の面に層(B)が積層されてなる積層体の場合は、層(A)側の面に加飾が施されるのが好ましく、層(A)の両方の面に層(B)が積層されてなる積層体の場合は、層(B)の一方の面に、加飾が施されるのが好ましい。

加飾性や製品化後の表面硬度を考慮すると、層(A)の両面に層(B)が形成されてなる積層体が好ましく用いられる。

加飾手段としては、例えば、連続グラビア印刷やシルク印刷などにより表面に木目調などや各種デザインの直接印刷を施す方法や、蒸着やスパッタリングなどにより金属メッキ調の加飾を施す方法、また印刷や蒸着などの加飾が施された他の樹脂フィルムをラミネートする方法などが挙げられる。

【0065】

<加飾シート>

また、この加飾用フィルムは、上記した加飾が施された面に、バックング材として熱可塑性樹脂シートを積層して、加飾用シートとすることもできる。

ここで、熱可塑性樹脂シートを構成する樹脂としては、例えば、ABS樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。また、この熱可塑性樹脂シートの厚さは、所謂フィルム領域の厚さも包含し、通常0.1~2mmである。

【0066】

<加飾成形品>

そして、こうして得られる加飾フィルム又は加飾シートを、加飾層が設けられていない樹脂層側が表側に配置されるように、熱可塑性樹脂成形品に積層することにより、すなわち、加飾フィルムであれば、加飾側の面に、熱可塑性樹脂成形品を積層することにより、また、加飾シートであれば、熱可塑性樹脂シート側の面に、熱可塑性樹脂成形品を積層することにより、加飾成形品を得ることができる。

ここで、熱可塑性樹脂成形品を構成する樹脂としては、例えば、ABS樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。

【0067】

加飾成形品を得るための方法としては、射出成形同時貼合法が有利に採用される。

射出成形同時貼合法は、加飾フィルム又は加飾シートを予備成形することなく、加飾フィルム又は加飾シートを射出成形金型内に挿入し、そこに熱可塑性樹脂成形品を構成する溶融樹脂を射出して、射出成形品を形成すると同時に、その成形品に加飾フィルム又は加飾シートを貼合する方法(狭義の射出成形同時貼合法と呼ばれることがある)や、加飾フィルム又は加飾シートを真空成形や圧空成形などにより予備成形してから、射出成形金型内に挿入し、そこに熱可塑性樹脂成形品を構成する溶融樹脂を射出して、射出成形品を形成すると同時に、その成形品に加飾フィルム又は加飾シートを貼合する方法(インサート成形法と呼ばれることがある)、または加飾フィルム又は加飾シートを射出成形金型内で真空成形や圧空成形などにより予備成形した後、そこに熱可塑性樹脂成形品を構成する溶融樹脂を射出して、射出成形品を形成すると同時に、その成形品に加飾フィルム又は加飾シートを貼合する方法(インモールド成形法と呼ばれることがある)などによって行うことができる。射出成形同時貼合法のさらに詳しい説明は、例えば、特公昭63-6339

10

20

30

40

50

号公報、特公平4-9647号公報、特開平7-9484号公報などに記載されている。

【0068】

このようにして得られた積層体およびそれを用いた成形体貼合用の加飾用積層体、加飾用シート、加飾成形品は自動車内装材、家電表皮材、建材の表皮材などに使用される。

【実施例】

【0069】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、例中、含有量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また、ガラス転移点は、JIS K7121:1987に従い、示差走査熱量測定により加熱速度10 / 分で求めた補外ガラス転移開始温度である。

10

【0070】

ポリカーボネート樹脂として、住友ダウ(株)製の「カリバー 303-10」(ガラス転移点145)を用いた。

【0071】

可塑剤として、クレジルジフェニルホスフェート(大八化学工業(株)製の「CDP」)を用いた。

【0072】

メタクリル樹脂1(環構造を有さないメタクリル樹脂)として、住友化学(株)製の「スミベックス(MHFグレード)」(ガラス転移点104)を用いた。

20

【0073】

[メタクリル樹脂2の製造]

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入管を付した1m³の反応釜に、136kgのメタクリル酸メチル(MMA)、34kgの2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル(MHMA)、166kgのトルエンを仕込み、これに窒素を通じつつ、105 まで昇温し、還流したところで、開始剤として187gのターシャリーアミルパーオキシソノノエート(アルケマ吉富(株)製、商品名:「ルバゾール570」)を添加すると同時に、374gの開始剤と3.6kgのトルエンからなる溶液を2時間かけて滴下しながら、還流下(約105~110)で溶液重合を行い、さらに4時間かけて熟成を行った。

得られた重合体溶液に、170gのリン酸ステアリル/リン酸ジステアリル混合物(堺化学工業(株)製、商品名:「Phoslex A-18」)を加え、還流下(約90~110)で5時間、環化縮合反応を行った。次いで、上記環化縮合反応で得られた重合体溶液を、バレル温度250 、回転数150rpm、減圧度13.3~400hPa(10~300mmHg)、リアベント数1個、フォアベルト数4個のベントタイプスクルー二軸押し出し機(=42mm、L/D=42)に、樹脂量換算で13kg/hの処理速度で導入し、該押し出し機内で環化縮合反応と脱揮を行い、押し出すことにより、透明なペレットを得た。

30

続いて、クラス1万のクリーンルーム内にて、ポリマーフィルター(濾過精度5μ)を設置した50mm、L/D=36を有するベント付き単軸押し出し機を用いて、上記で得られたペレットを440ppmの酢酸亜鉛、500ppmのステアリルアルコールと共に85kg/hの処理速度で溶融混練、脱揮処理すると同時に濾過処理を行った後、ストランドとして押し出してペレタイズすることによりメタクリル樹脂2(ラクトン環構造を有するアクリル系樹脂)のペレットを作製した。

40

得られたメタクリル樹脂2のメルトフローレートは16.3g/10min、重量平均分子量が11.4万、ガラス転移点は127 であった。

なお、メタクリル樹脂2のメルトフローレートは、JIS-K7210に基づき、試験温度240 、荷重10kgで測定した。

また、メタクリル樹脂2の重量平均分子量は、展開液にクロロホルムを用いたゲル浸透クロマトグラフィー(東ソー(株)製のGPCシステム)のポリスチレン換算により求めた。

50

【0074】

アクリルゴム粒子として、最内層がメタクリル酸メチル93.8%とアクリル酸メチル6%とメタクリル酸アリル0.2%とからなる単量体の重合により得られた硬質重合体であり、中間層がアクリル酸ブチル81%とスチレン17%とメタクリル酸アリル2%とからなる単量体の重合により得られた弾性重合体であり、最外層がメタクリル酸メチル94%とアクリル酸メチル6%とからなる単量体の重合により得られた硬質重合体であり、最内層/中間層/最外層の重合割合が35/45/20であり、中間層の弾性重合体の層の平均粒子径が0.22 μ mである、乳化重合法による球形3層構造の粒子を用いた。

なお、上記のアクリルゴム粒子における中間層の弾性重合体の層の平均粒子径は、下記の方法で測定した。

10

【0075】

〔弾性重合体の層の平均粒子径の測定〕

アクリルゴム粒子をメタクリル樹脂と混合してフィルム化し、得られたフィルムを適当な大きさに切り出し、切片を0.5%四酸化ルテニウム水溶液に室温で15時間浸漬し、該ゴム粒子中の弾性重合体の層を染色した。さらに、マイクロトームを用いて約80nmの厚さにサンプルを切断した後、透過型電子顕微鏡で写真撮影を行った。この写真から無作為に100個の染色された弾性重合体の層を選択し、その各々の径を算出した後、その数平均値を求めた。

【0076】

<実施例1~2、比較例1~2>

20

ポリカーボネート樹脂を75mm 二軸押出機〔東芝機械(株)製〕で溶融させ、バレルの途中からポンプで液状の可塑剤を送り込み、ポリカーボネート樹脂と可塑剤とを表1に示す割合で混合し、ポリカーボネート樹脂組成物をペレットとして得た(実施例1、実施例2)。このポリカーボネート樹脂組成物のガラス転移点を表1に示した。

【0077】

また、メタクリル樹脂1とアクリルゴム粒子とを、表1に示す割合でスーパーミキサーで混合し、二軸押出機にて溶融混練して、メタクリル樹脂組成物をペレットとして得た(比較例2)。

【0078】

次いで、層(A)の形成材料とする上記ポリカーボネート樹脂組成物(実施例1、実施例2)、ポリカーボネート樹脂(比較例1)、又はメタクリル樹脂組成物(比較例2)を65mm 一軸押出機〔東芝機械(株)製〕で、層(B)の形成材料とする上記メタクリル樹脂2を45mm 一軸押出機〔東芝機械(株)製〕で、それぞれ溶融させ、マルチマニホールド法にて溶融積層一体化させ、設定温度255 (実施例1、実施例2、比較例2)又は265 (比較例1)のT型ダイスを介して押し出し、得られるフィルム状物を、一对の表面が平滑な金属製のロールの間に挟み込んで成形した。こうして層(B)/層(A)/層(B)の3層構成の積層体を製造し、以下の評価を行い、結果を表2に示した。

30

【0079】

【表 1】

	層(A)					層(B)		厚さ		
	ポリカーボ ネート樹脂 (部)	メタクリル 樹脂1 (部)	可塑剤 (部)	アクリル ゴム粒子 (部)	TgA (°C)	メタクリル 樹脂2 (部)	TgB (°C)	層(A) (μm)	層(B) (μm)	全体※1 (μm)
								(%) ※2		
実施例1	95	0	5	0	117			60	12	84
実施例2	95	0	5	0	117	100	127	87	19	125
比較例1	100	0	0	0	145			62	12	86
比較例2	0	80	0	20	104			61	12	85

※1 層(B)／層(A)／層(B)の3層構成の積層体全体の厚さ

※2 3層構成の積層体全体の厚さに対する層(A)の厚さの割合

【0080】

<鉛筆硬度試験>

JIS K 5600 - 5 - 4に従って測定した。

【0081】

<ヘイズ(H)試験>

10

20

30

40

50

積層体から50mm角の試験片を作製し、(株)村上色彩技術研究所製の「HR-100」を使用して、JIS K7361に従って測定した。

【0082】

<強度(引張破壊ひずみ)試験>

まず得られた積層体から10mm×150mmの短冊状の試験片をカッターで切り出した。このとき、試験片の長辺が積層体の成形方向に対して平行になるように切り出した試験片(MD方向の試験片)を5本、試験片の長辺が積層体の成形方向に対して垂直となるように切り出した試験片(TD方向の試験片)を5本、用意した。

次に、各試験片を、インストロン万能試験機(インストロンジャパン(株)製の「INSTRON5500R」)を用いて、チャック間50mm、温度25、速度50mm/分の条件で、JIS-K7127に準じて、試験片が破断するまで延伸し、引張破壊ひずみ(%)もしくは張引破壊時予備ひずみ(%)を測定した。そして、各方向ごとに5本の試験片の平均値を求め、これを各方向の引張破壊ひずみ(%)とした。各方向の引張破壊ひずみ(%)が大きいほど、伸びがよく、強度の高い丈夫な積層体であると言える。

10

【0083】

<耐衝撃性(シャルピー衝撃試験における吸収エネルギー)試験>

まず、得られた積層体から10mm×120mmの短冊状の試験片をカッターで切り出した。このとき、試験片の長辺が積層体の成形方向に対して平行になるように切り出した試験片(MD方向の試験片)を10本、試験片の長辺が積層体の成形方向に対して垂直となるように切り出した試験片(TD)方向の試験片)を10本、用意した。

20

次に、各試験片を、試験片の平面(切り出す前のフィルム表面)に垂直な方向から衝撃が加わるように、その両端を試験片支持台に両面粘着テープ(コニシ(株)製の「ボンド両面テープ固定用」)で固定し、JIS-K7111に準じて、シャルピー衝撃試験を行い、試験片を破断するのに要した吸収エネルギー(J)を測定した。そして、各方向ごとに、10本の試験片の平均値を求め、これを各方向の吸収エネルギー(J)とした。各方向の吸収エネルギー(J)が大きいほど、耐衝撃性が高く丈夫な積層体であると言える。

【0084】

<成形容易性(最大応力)試験>

得られた積層体から10×150mmの短冊状の試験片を、その長辺が積層体の成形方向に対して平行になるようにカッターで切り出し、得られた試験片を、インストロン万能試験機(インストロンジャパン(株)製の「INSTRON5500R」)を用いて、チャック間50mm、温度140、速度50mm/分の条件で、試験片が破断するまで延伸し、延伸中の最大応力(kgf)を測定した。通常の射出成形同時貼合法において、真空成形や圧空成形などの予備成形時の積層体表面の温度は140~160程度であることから、140における延伸時の最大応力が小さいほど、成形が容易であると言える。

30

【0085】

<耐芳香剤性試験>

積層体から50mm角の試験片を作製し、得られた試験片の表面に内径37mm、高さ20mmのテフロン(登録商標)製円筒を置き、圧着器で試験片に強く密着させ、その開口部に自動車用芳香剤((株)ダイヤケミカル製の「グレイスメイトポピー柑橘系」)を5ml注入した。そして、開口部をガラス板で蓋をして密閉した後、55に保持したオープンに入れて4時間放置した。その後、圧着器を取り外し、試験片を水洗した後、乾燥し、試験部の表面状態を観察し、試験片の耐芳香剤性を、下記の基準で評価した。

40

○：変化が認められない。

×：白化もしくは発泡が認められる。

【0086】

【表 2】

	鉛筆硬度	へイズ (%)	引張破壊ひずみ		シャルピー衝撃試験		成形容易性 (最大応力) (kgf)	耐芳香剤性
			MD (%)	TD (%)	MD (J)	TD (J)		
実施例1	H	0.7	6	4	0.16	0.10	0.10	○
実施例2	H	0.3	8	8	0.06	0.04	0.15	○
比較例1	H	0.5	7	5	0.18	0.11	1.20	○
比較例2	H	0.7	6	4	0.04	0.02	0.10	×

フロントページの続き

(72)発明者 乙 め 重男

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4F100 AK01B AK01C AK01E AK25B AK25C AK45A BA02 BA03 BA04 BA05
BA10B BA10C BA10E CA04A CA07B CA07C EH20 EH36E GB33 GB48
HB00D JA05A JB16B JB16C JB16E JK01 JL01 YY00A YY00B YY00C
4F206 AD05 AD08 AD09 AD20 AG03 JA07 JB12 JB13 JB19