

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/138501 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 265/06 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/051629

(22) 国際出願日: 2019年12月27日(27.12.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-247568 2018年12月28日(28.12.2018) JP
特願 2019-205044 2019年11月12日(12.11.2019) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 山下 航平 (**YAMASHITA Kouhei**);
〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8
号 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 東田 昇
(**HIGASHIDA Noboru**); 〒9592691 新潟県胎内
市倉敷町 2 番 2 8 号 株式会社クラレ内
Niigata (JP). 大串 真康 (**OGUSHI Masayasu**);
〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号 株
会社クラレ内 Niigata (JP). 前田 香織(**MAEDA
Kaori**); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2
8 号 株式会社クラレ内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所
(**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京
都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門
E Sビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** MULTILAYER-STRUCTURED POLYMER PARTICLE, AND THERMOPLASTIC RESIN COM-
POSITION, MOLDED BODY, AND FILM INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: 多層構造重合体粒子、それを含む熱可塑性樹脂組成物、成形体及びフィルム

(57) **Abstract:** Provided is a multilayer-structured polymer particle having excellent long-term thermal stability in a matrix resin (base resin), and an excellent dispersibility and impact resistance in order to reduce defects in a molded body including a film. The multilayer-structured polymer particle has: an inner layer containing a cross-linked rubber (I); and an outer layer containing a thermoplastic resin (II) which is grafted with the inner layer, wherein the ratio $[V2/V1]$ of the mass (V2) of the outer layer to the mass (V1) of the inner layer is 0.3-0.8, and the glass transition temperature of the outer layer is 80-120 °C.

(57) 要約: フィルムを含む成形体中の欠点を低減するため、マトリクス樹脂(ベース樹脂)中における長期熱安定性に優れると共に、分散性及び耐衝撃性に優れた多層構造重合体粒子を提供する。架橋ゴム(Ⅰ)を含む内層と、前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂(Ⅱ)を含む外層とを有する多層構造重合体粒子であって、前記内層の質量(V1)に対する前記外層の質量(V2)の比 $[V2/V1]$ が0.3~0.8であり、前記外層のガラス転移温度が80~120℃である多層構造重合体粒子。



WO 2020/138501 A1

明 細 書

発明の名称：

多層構造重合体粒子、それを含む熱可塑性樹脂組成物、成形体及びフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、多層構造重合体粒子、それを含む熱可塑性樹脂組成物、成形体及びフィルムに関する。

背景技術

[0002] (メタ)アクリル系樹脂は優れた透明性、色調、外観、耐候性、光沢及び加工性を有するため、様々な分野で使用されている樹脂である。特に(メタ)アクリル系樹脂から成形されたフィルムは、透明性が高く、透湿性も小さく、一次加工、二次加工が容易であるため光学用途や加飾用途等に広く使用されている。

一般的にアクリル系樹脂はもろく、耐衝撃性に欠けるが、架橋ゴム層を有するグラフト共重合体をアクリル系樹脂等に配合し、その架橋ゴム層を有するグラフト共重合体の粒子径を制御することで耐衝撃性と強度を発現させている(特許文献1)。また、このゴム層を有するグラフト共重合体をアクリル系樹脂に配合した樹脂組成物を用いたフィルム等の成形品が提案されている(特許文献2、3)。

しかし、上記成形品では、成形温度が高温になると、樹脂の劣化に起因するブツ欠点が多くなるという問題があった。このブツ欠点を低減する方法として平均粒子径が $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ のコア部となる粒子状重合体に、シェル部として(メタ)アクリル酸エステルを更に重合してなる、有機微粒子が提案されている(特許文献4)。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭48-55233号公報

特許文献2：国際公開第2016／139927号

特許文献3：国際公開第2017／204243号

特許文献4：特開2007－254727号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1～4に開示されている方法では、フィルムを含む成形体のブツ欠点を十分に低減できない場合があり、用いる多層構造重合体粒子に改善の余地があった。

上記事情に鑑み、本発明は、フィルムを含む成形体中の欠点を低減するため、マトリクス樹脂（ベース樹脂）中における長期熱安定性に優れると共に、分散性及び耐衝撃性に優れた多層構造重合体粒子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

[0005] 本発明者らは前記課題について鋭意検討した結果、長期熱安定性、分散性及び耐衝撃性を向上させるためには多層構造重合体粒子の各層の質量比及び外層のガラス転移温度が重要であることを見出し、その知見に基づき更に検討した結果、本発明に至った。

すなわち、本発明は下記〔1〕～〔14〕である。

〔1〕 架橋ゴム（I）を含む内層と、前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）を含む外層とを有する多層構造重合体粒子であって、

前記内層の質量（V1）に対する前記外層の質量（V2）の比〔V2／V1〕が0.3～0.8であり、

前記外層のガラス転移温度が80～120℃である多層構造重合体粒子。

〔2〕 前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）について、前記内層の質量に対する前記熱可塑性樹脂（II）の質量の比率で表されるグラフト率が25～90質量％である、〔1〕に記載の多層構造重合体粒子。

〔3〕 レーザー回析・散乱法により測定したメジアン径が80～500nmである、〔1〕又は〔2〕に記載の多層構造重合体粒子。

〔４〕前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）の数平均分子量が２０，０００～５０，０００である、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の多層構造重合体粒子。

〔５〕前記架橋ゴム（I）は、アクリル酸エステル単位５０～９９．９９質量％と、多官能性単量体単位０．０１～５質量％と、これらと共重合可能な不飽和単量体単位０～４９．９９質量％とを含み、前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）はメタクリル酸エステル単位４０～１００質量％と、これと共重合可能な他の不飽和単量体単位０～６０質量％とを含む、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の多層構造重合体粒子。

〔６〕熱可塑性樹脂（III）５～９５質量％と、〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の多層構造重合体粒子５～９５質量％とを含有する熱可塑性樹脂組成物。

〔７〕前記熱可塑性樹脂（III）が非晶性樹脂である、〔６〕に記載の熱可塑性樹脂組成物。

〔８〕前記熱可塑性樹脂（III）のガラス転移温度が５０～１７０℃である、〔６〕又は〔７〕に記載の熱可塑性樹脂組成物。

〔９〕前記熱可塑性樹脂（III）の数平均分子量が１０，０００～５００，０００である、〔６〕～〔８〕のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

〔１０〕前記熱可塑性樹脂（III）が（メタ）アクリル系樹脂である、〔６〕～〔９〕のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

〔１１〕前記熱可塑性樹脂（III）がメタクリル酸エステル単位８０～９９．９質量％とアクリル酸エステル単位０．１～２０質量％とを含む（メタ）アクリル系樹脂である、〔６〕～〔１０〕のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

〔１２〕〔６〕～〔１１〕のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体。

〔１３〕〔６〕～〔１１〕のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルム。

[14] [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の多層構造重合体粒子を含む成形体。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、マトリクス樹脂（ベース樹脂）中における長期熱安定性に優れると共に、分散性及び耐衝撃性に優れた多層構造重合体粒子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の実施の形態にかかる多層構造重合体粒子であって、内層が1つの層（第1層）からなり、外層が2つの層（第2層、第3層）からなる多層構造重合体粒子を示す図である。

[図2]本発明の実施の形態にかかる多層構造重合体粒子であって、内層が2つの層（第1層、第2層）からなり、外層が1つの層（第3層）からなる多層構造重合体粒子を示す図である。

[図3]本発明の実施の形態にかかる多層構造重合体粒子であって、内層が2つの層（第1層、第2層）からなり、外層が2つの層（第3層、第4層）からなる多層構造重合体粒子を示す図である。

[図4]本発明の実施の形態にかかる多層構造重合体粒子であって、内層が2つの層（第1層、第2層）からなり、外層が2つの層（第3層、第4層）からなる多層構造重合体粒子を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の多層構造重合体粒子は、架橋ゴム（I）を含む内層と、前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）を含む外層を有する多層構造重合体粒子であって、前記内層の質量（V1）に対する前記外層の質量（V2）の比 $[V2/V1]$ が0.3~0.8である。 $[V2/V1]$ は、本発明の多層構造重合体粒子の内層及び外層の重合に用いる単量体混合物の量によって、調整することができる。本発明の多層構造重合体粒子の $[V2/V1]$ は、0.35~0.78であることが好ましく、0.4~0.75であることがより好ましい。この範囲であることによって、多層構造重合体粒子の

長期熱安定性と耐衝撃性、マトリクス中での多層構造重合体粒子の分散性が向上する。[V 2 / V 1] が 0.3 未満である場合、マトリクス樹脂中における長期熱安定性が悪化する可能性がある。また、[V 2 / V 1] が 0.8 超である場合、耐衝撃性が低下する可能性がある。マトリクス樹脂中における架橋ゴムの分解性や、多層構造重合体粒子のフィルムの製膜時等の滞留部での熱安定性の観点から、[V 2 / V 1] は 0.5 以上であることが好ましく、0.55 以上であることがより好ましく、0.60 以上であることが更に好ましく、0.65 以上であることがより更に好ましく、0.70 以上であることが特に好ましい。

[0009] また、本発明においては、外層のガラス転移温度 (T_g) は 80～120℃である。前記外層のガラス転移温度 (T_g) がこの範囲であることによって、多層構造重合体の粒子を単離しやすくなり（以下、「取り出し性が良好である」ともいう。）、マトリクス中での多層構造重合体粒子の分散性が向上する。外層のガラス転移温度が 80℃未満である場合、粉体乾燥工程でブロッキングが生じやすくなり、多層構造重合体粒子を単離しにくくなる可能性がある。また、溶融混練時の分散性が低下し、フィッシュアイ等の欠点が発生しやすくなる可能性がある。更に、ガラス転移温度が 120℃超である場合、凍結凝固法によって粉体を取り出す際に凝集体ができにくくなり、粉体として単離しづらくなる可能性がある。これらの観点から前記外層のガラス転移温度は、83℃～110℃であることが好ましく、85℃～105℃であることがより好ましい。

なお、本発明の多層構造重合体粒子の外層が 2 以上のガラス転移温度を示す場合、最も高いガラス転移温度を前記外層のガラス転移温度とし、本発明におけるガラス転移温度は、実施例に記載の測定方法により測定した値を指す。

[0010] 本発明の多層構造重合体粒子においては、架橋ゴム層が 1 層である場合は該架橋ゴム層を単独で、又は該架橋ゴム層とその内側の層をあわせて「内層」といい、該架橋ゴム層よりも外側の層を「外層」という。一方、架橋ゴム

層を2層以上有する場合は、最も外側にある架橋ゴム層及び該架橋ゴム層よりも内側の層を合わせて「内層」といい、該架橋ゴム層よりも外側の層を「外層」という。本発明の多層構造重合体粒子の具体例を図1～4に例示する。

図1は、架橋ゴム層を1つ有する多層構造重合体粒子であって、該架橋ゴム層が単独で内層を形成し、該架橋ゴム層よりも外側の架橋PMMA（ポリメチルメタクリレート）層及びPMMA層が外層を構成する多層構造重合体粒子を示す図である。また、図2は架橋ゴム層とその内側の架橋PMMA層とが内層を形成し、該架橋ゴム層よりも外側のPMMA層が外層を形成する多層構造重合体粒子を示す図である。

更に、図3は架橋ゴム層とその内側の架橋PMMA層とが内層を形成し、該架橋ゴム層よりも外側の2つのPMMA層が外層を形成する多層構造重合体粒子を示す図であり、図4は、架橋ゴム層とその内側の架橋PMMA層とが内層を形成し、該架橋ゴム層よりも外側の架橋PMMA層とPMMA層とが外層を形成する多層構造重合体粒子を示す図である。

[0011] 架橋ゴム（1）としては、特に制限はなく、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレングム、クロロプレングム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン・プロピレングム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、ウレタンゴム、シリコングム、フッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレングム、アクリルゴム等が挙げられ、特にアクリルゴムが好ましく用いられる。

[0012] 架橋ゴム（1）に用いられるアクリルゴムは、アクリル酸エステルに由来する構造単位（以下、アクリル酸エステル単位と称することがある）と多官能性単量体に由来する構造単位（多官能性単量体単位）を含むことが好ましい。

[0013] 架橋ゴム（1）に用いられるアクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*t*-ブチ

ルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ヒドロキシヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート等が挙げられ、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレートが好ましく、n-ブチルアクリレートがより好ましい。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0014] 架橋ゴム(1)におけるアクリル酸エステル単位の含有量は50~99.99質量%であることが好ましく、60~99質量%であることがより好ましく、70~98質量%であることが更に好ましい。この範囲内であることによって、良好な耐衝撃性を与えることができる。

[0015] 架橋ゴム(1)に用いられる多官能性単量体としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルマレエート、アリルフマレート、ジアリルフマレート、トリアリルシアヌレート等が挙げられ、アリルアクリレート、アリルメタクリレートが好ましく、アリルメタクリレートがより好ましい。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0016] 架橋ゴム(1)における多官能性単量体単位の含有量は0.01~5質量%であることが好ましく、0.1~4.5質量%であることがより好ましく、1~4質量%であることが更に好ましい。この範囲内であることによって、所望のグラフト率を達成することができる。

[0017] 架橋ゴム(1)は、前記アクリル酸エステル又は多官能性単量体と共重合可能な他の不飽和単量体を更に含むことができ、例えば1,3-ブタジエン、1,2-ブタジエン、イソプレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、i-プロピルメタクリレート

、i-ブチルメタクリレート、t-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、n-オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ヒドロキシヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0018] 架橋ゴム(Ⅰ)における、前記他の不飽和単量体単位の含有量は、0～49.99質量%であることが好ましく、0.99～39.99質量%であることがより好ましく、1.99～29.99質量%であることが更に好ましい。

[0019] 本発明の多層構造重合体粒子における内層は、架橋ゴム(Ⅰ)を含む層の単層であってもよいし、組成の異なる架橋ゴム(Ⅰ)をそれぞれ含む2層以上であってもよいし、架橋ゴム(Ⅰ)とは組成の異なる1又は2以上の層を含んでもよいが、多層構造重合体粒子の強度を向上させる観点から、架橋硬質体を含む最内層(例えば図2、3、及び4に示す架橋PMMA層)を含むことが好ましい。本発明の多層構造重合体粒子は、架橋硬質体、架橋ゴム(Ⅰ)、熱可塑性樹脂(Ⅱ)の3層構造であることが特に好ましい。

[0020] 架橋硬質体は、メタクリル酸エステルに由来する構造単位(以下、「メタクリル酸エステル単位」ともいう)を含むことが好ましい。具体的には、メタクリル酸エステルとしては、エステル部分が炭素数1～4のアルキル基であるメタクリル酸エステルが好ましく、メチルメタクリレートが特に好ましい。

[0021] 架橋硬質体中のメタクリル酸エステル単位の含有量は、40.0～99.0質量%であることが好ましく、50.0～98.0質量%であることがより好ましく、60.0～97.0質量%であることが更に好ましく、80～97.0質量%であることが特に好ましい。メタクリル酸エステル単位の含有量がこの範囲内であることにより、多層構造重合体粒子の強度を向上させ

ることができる。

[0022] また、架橋硬質体はアクリル酸エステルに由来する構造単位を含有することが好ましい。アクリル酸エステルとしては、例えばエステル部分が置換基を有していてもよい炭素数1～12の炭化水素基であるエステルが挙げられる。具体的には、架橋ゴム(1)に用いられるアクリル酸エステルとして挙げたものと同じものを用いることができ、エステル部分が置換基を有していてもよい炭素数1～8の炭化水素基であるアクリル酸エステルが好ましく、メチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレートがより好ましく、メチルアクリレートが更に好ましい。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0023] 架橋硬質体中のアクリル酸エステル単位の含有量は0.1～20.0質量%であることが好ましく、1.0～15.0質量%であることがより好ましく、3.0～10.0質量%であることが更に好ましい。アクリル酸エステル単位の含有量がこの範囲内であることにより、多層構造重合体粒子の耐衝撃性を向上させることができる。

[0024] また、架橋硬質体は多官能単量体に由来する構造単位を含有することが好ましい。架橋硬質体に用いられる多官能性単量体としては、架橋ゴム(1)に用いられる多官能性単量体として挙げたものと同じものを用いることができ、アリルアクリレート、アリルメタクリレートが好ましく、アリルメタクリレートがより好ましい。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0025] 架橋硬質体中の多官能性単量体単位の含有量は、0.01～3.0質量%であることが好ましく、0.1～2.0質量%であることがより好ましい。多官能性単量体単位の含有量がこの範囲内であることにより、所望の硬さに調整しやすい。

[0026] 本発明の多層構造重合体粒子に用いられる内部の架橋物(内層)とグラフト結合している熱可塑性樹脂(II)としては、特に制限はなく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポ

リウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、(メタ)アクリル系樹脂が挙げられ、特に(メタ)アクリル系樹脂が好ましく用いられる。

[0027] 前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂(II)として用いられる(メタ)アクリル系樹脂はメタクリル酸エステルに由来する構造単位(メタクリル酸エステル単位)を含むことが好ましい。

前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂(II)に用いられるメタクリル酸エステルとしてはアルキル基の炭素数が1~4であるメタクリル酸エステルが好ましく、メチルメタクリレートが特に好ましい。熱可塑性樹脂(I)に用いられるメタクリル酸エステルは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0028] 前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂(II)におけるメタクリル酸エステル単位の含有量は40~100質量%であることが好ましく、50~99質量%であることがより好ましく、60~98質量%であることが更に好ましい。この範囲内であることによって、多層構造重合体粒子の強度を適切に保つことができる。

[0029] 前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂(II)は、前記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体に由来する構造単位を更に含むことができ、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ヒドロキシヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレートに由来する構造単位を含むことができるが、メチルアクリレートに由来する構造単位が好ましい。

熱可塑性樹脂(II)に用いられる他の不飽和単量体は1種を単独で用いて

もよいし、2種以上を併用してもよい。

[0030] 前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂 (II) における前記不飽和単量体単位の含有量は0～60質量%であることが好ましく、1～50質量%であることがより好ましく、2～40質量%であることが更に好ましい。

[0031] 本発明の多層構造重合体粒子の製造方法は特に制限されないが、粒子径の制御のしやすさ等から乳化重合法により製造することが好ましく、具体的には、例えば架橋硬質体、架橋ゴム (I)、熱可塑性樹脂 (II) の順で積層された3層構造の多層構造重合体粒子の場合、架橋硬質体を形成する重合反応工程 (S1)、架橋ゴム (I) を含む層を形成する重合反応工程 (S2)、熱可塑性樹脂 (II) を含む層を形成する重合反応工程 (S3) を、この積層順序で行うことによって製造することができる。以下、前記3層構造の多層構造重合体粒子を乳化重合法で製造する場合を例に説明する。

[0032] [重合反応工程 (S1)]

重合反応工程 (S1) では、架橋硬質体の組成に対応した単量体混合物を公知の方法により共重合することができ、具体的には、乳化剤、pH調整剤、重合開始剤、単量体混合物、連鎖移動剤等を水に混合し、加熱することによって、重合反応を行い、架橋硬質体のエマルジョンを得ることができる。

[0033] [重合反応工程 (S2)]

前記重合反応工程 (S1) を行った後、更に架橋ゴム (I) の組成に対応した単量体混合物、重合開始剤、連鎖移動剤等を前記エマルジョンに加えることで、内側の第1層として架橋硬質体、第2層として架橋ゴム (I) を含む層を得ることができる。なお、(S1) 及び (S2) はそれぞれ複数回行っても良い。

[0034] [重合反応工程 (S3)]

前記重合反応工程 (S2) を行った後、熱可塑性樹脂 (II) の組成に対応する単量体混合物、重合開始剤、連鎖移動剤をエマルジョンに加え (共) 重合させることによって、本発明の多層構造重合体粒子を得ることができる。

[0035] 前記重合反応工程 (S1) ～ (S3) に用いる乳化剤としては、乳化重合

に用いられる乳化剤であれば特に制限されないが、アニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤、及びノニオン・アニオン系乳化剤等を用いることができる。これら乳化剤は、1種又は2種以上用いることができる。

アニオン系乳化剤としては、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、及びジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のジアルキルスルホコハク酸塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；及び、ドデシル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩等が挙げられる。

ノニオン系乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

ノニオン・アニオン系乳化剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩；ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム等のアルキルエーテルカルボン酸塩等が挙げられる。

[0036] 前記重合反応工程（S1）～（S3）に用いる重合開始剤としては、反応性ラジカルを発生するものであれば特に限定されず、例えばtert-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1, 1-ビス（tert-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、過硫酸カリウム等が挙げられる。これらのうち、過硫酸カリウムが好ましい。

- [0037] 重合開始剤の量は、重合反応工程（S 1）～（S 3）のそれぞれの単量体混合物 100 質量部に対して、それぞれ 0.001～0.5 質量部であることが好ましく、0.01～0.4 質量部であることがより好ましく、0.05～0.3 質量部であることが更に好ましい。
- [0038] 前記重合反応工程（S 1）～（S 3）に用いる連鎖移動剤としては、例えば *n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス-（ β -チオプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等が挙げられる。これらのうち *n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタンが好ましく、*n*-オクチルメルカプタンがより好ましい。これらは 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。
- [0039] 乳化重合法により得られた多層構造重合体粒子を含有するエマルジョンからの多層構造重合体粒子の取り出し、精製は、公知の方法によって行うことができ、例えば凍結凝固や、水洗により行うことができ、その結果、本発明の多層構造重合体粒子を得ることができる。
- [0040] 本発明の多層構造重合体粒子は、多層構造重合体粒子の内層の質量を V_1 、外層の質量を V_2 としたときの $[V_2/V_1]$ が 0.3～0.8 であることに加えて、グラフト率が 25～90 質量%であることが好ましいが、そのために、重合反応工程（S 3）における連鎖移動剤の使用量は当該工程で用いる単量体混合物 100 質量部に対して、好ましくは 0.01～0.2 質量部であり、より好ましくは 0.02～0.018 質量部であり、更に好ましくは 0.03～0.17 質量部であり、特に好ましくは 0.05～0.15 質量部である。

また、連鎖移動剤の使用量は、重合反応工程（S 3）において使用する重

合開始剤100質量部に対して、好ましくは1～199質量部であり、より好ましくは5～190質量部、更に好ましくは10～150質量部である。

[0041] 本発明の多層構造重合体粒子のグラフト率は、多層構造重合体粒子の内層（例えば架橋ゴム（I）及び架橋樹脂）と前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）について、前記内層の質量に対する前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）の質量の比率である。係るグラフト率（質量％）は、実施例に記載の方法で求めることができる。

[0042] 本発明の多層構造重合体粒子のグラフト率は、好ましくは25～90質量％であり、より好ましくは28～80質量％であり、更に好ましくは30～70質量％であり、より更に好ましくは40～60質量％である。グラフト率がこの範囲内であることにより、マトリックス樹脂（ベース樹脂）中における長期熱安定性と耐衝撃性が向上する。

グラフト率は、多官能性単量体の配合量、連鎖移動剤の配合量等によって調整することができる。

[0043] 本発明の多層構造重合体粒子をエマルジョンでレーザー回折・散乱法により測定したメジアン径 D_e は80～500nmであることが好ましく、150～400nmであることがより好ましく、200～300nmであることが更に好ましい。多層構造重合体粒子のメジアン径 D_e が前記範囲内であることによって、必要な耐衝撃性が得られる。ここでメジアン径 D_e とは、多層構造重合体粒子の多層粒子構造の外径の平均値であり、具体的には実施例において記載の方法により求めることができる。

[0044] 前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）の数平均分子量は、20,000～50,000であることが好ましく、21,000～45,000であることがより好ましく、22,000～40,000であることが更に好ましい。前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）の数平均分子量が前記範囲内であることによって、長期熱安定性に優れた多層構造重合体粒子とすることができる。

[0045] 前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）の数平均分子量を、

多層構造重合体粒子から直接に測定することは困難である。係る数平均分子量は、グラフト結合していない熱可塑性樹脂（II）の数平均分子量から推定することができる。前記グラフト結合していない熱可塑性樹脂（II）の数平均分子量は、標準ポリスチレンの分子量を基準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により求めることができ、具体的には実施例において記載の方法により求めることができる。

[0046] 本発明の多層構造重合体粒子は、架橋ゴム（I）を含む内層と、前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）を含む外層とを有する多層構造重合体粒子である。グラフト結合している前記熱可塑性樹脂（II）は、本発明の多層構造重合体粒子の内層の架橋ゴム（I）と結合することが好ましい。

[0047] 本発明は、前記多層構造重合体粒子とマトリクス樹脂（ベース樹脂）となりえる熱可塑性樹脂（III）とを含有する熱可塑性樹脂組成物を含む。

熱可塑性樹脂（III）としては、熱可塑性樹脂（II）として挙げたものと同じものを用いることができるが、非晶性樹脂であることが好ましい。熱可塑性樹脂（III）に用いられる非晶性樹脂としてはポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン、ポリカーボネート、（メタ）アクリル系樹脂、熱可塑性エラストマー等が挙げられ、特に（メタ）アクリル系樹脂が好ましく用いられる。

[0048] 熱可塑性樹脂（III）は、メタクリル酸エステル単位を80～99.9質量%とアクリル酸エステル単位を0.1～20質量%とを含む（メタ）アクリル系樹脂であることが好ましく、メタクリル酸エステル単位を85～99.8質量%とアクリル酸エステル単位を0.2～15質量%とを含む（メタ）アクリル系樹脂であることがより好ましく、メタクリル酸エステル単位を90～99.7質量%とアクリル酸エステル単位を0.3～10質量%とを含む（メタ）アクリル系樹脂であることが更に好ましい。

[0049] 本発明の多層構造重合体粒子は、前記の熱可塑性樹脂組成物において、熱可塑性樹脂（III）中に混合されていてもよい。また、運搬等の観点から、本

発明の熱可塑性樹脂組成物は例えばペレットの形状等に成形されていてもよい。

[0050] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、多層構造重合体粒子を5～95質量%含有することが好ましく、7～80質量%含有することがより好ましく、10～60質量%含有することが更に好ましく、15～50質量%含有することが特に好ましい。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(III)を5～95質量%含有することが好ましく、20～93質量%含有することがより好ましく、40～90質量%含有することが更に好ましく、50～85質量%含有することが特に好ましい。

[0051] 熱可塑性樹脂(III)のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは50～170℃であり、より好ましくは70～150℃であり、更に好ましくは90～140℃である。熱可塑性樹脂(III)のガラス転移温度(T_g)が前記範囲内であることにより、安定に製膜することができる。

なお、熱可塑性樹脂(III)のガラス転移温度は、実施例に記載の測定方法により測定した値を指す。

[0052] 熱可塑性樹脂(III)の数平均分子量は、10,000～500,000であることが好ましく、20,000～450,000であることがより好ましく、25,000～400,000であることが更に好ましく、25,000～100,000であることが特に好ましい。熱可塑性樹脂(III)の数平均分子量が前記範囲内であることによって、本発明の熱可塑性樹脂組成物をフィルム等の成形体とした際、適切な強度を発現することができる。

[0053] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて、また、本発明の効果を損なわない範囲で、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、蛍光発色剤、分散剤、熱安定剤、光安定剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、加工助剤、滑剤、離型剤等の添加剤を含んでいてもよい。着色剤は顔料及び染料のいずれでもよい。また溶剤を含んでいてもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物中の添加剤の合計の含有量は前記熱可塑性樹脂(III)と前記多層構造重合体の合計を100質量部としたときに15質量

部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましい。
紫外線吸収剤の含有量は、前記熱可塑性樹脂(III)と前記多層構造重合体の合計を100質量部としたときに0.1～4.0質量部であることが好ましく、0.2質量部以上であることがより好ましく、0.4質量部以上であることが更に好ましい。また、紫外線吸収剤の含有量は、コストを抑制する観点からは、3.8質量部以下であることがより好ましく、3.5質量部以下であることが更に好ましい。また、酸化防止剤の含有量は、前記熱可塑性樹脂(III)と前記多層構造重合体の合計を100質量部としたときに0.005～10質量部であることが好ましく、0.008～1質量部であることがより好ましく、0.01～0.2質量部であることが更に好ましい。

[0054] 本発明は、本発明の多層構造重合体粒子を含む成形体、本発明の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体及びフィルムを含む。本発明のフィルムは、例えば偏光子保護フィルム、位相差フィルム、位相差板、光拡散板、導光板等のような光学部材に好適に用いられる。

実施例

[0055] 以下、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。

実施例及び比較例において、物性値の測定等は以下の方法によって実施した。また、実施例及び比較例に使用した単量体等の略称は以下の通りである。

[0056] MMA : メチルメタクリレート
ALMA : アリルメタクリレート
MA : メチルアクリレート
BA : n-ブチルアクリレート
St : スチレン
BzA : ベンジルアクリレート
n-OM : n-オクチルメルカプタン

[0057] [数平均分子量]

GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）を用いて測定した値に基づき、ポリスチレン換算分子量として求めた。測定条件は以下のとおりであった。

装置：東ソー株式会社製GPC装置「HCL-8320」

分離カラム：東ソー株式会社製「TSKguardcolumn SuperHZ-H」、「TSKgel HZM-M」及び「TSKgel SuperHZ4000」を直列に連結

溶離剤：THF（テトラヒドロフラン）

溶離剤流量：0.35 ml/分

カラム温度：40℃

検出方法：示差屈折率（RI）法

[0058] [ガラス転移温度（T_g）]

JIS K7121：2012に準拠して測定した。測定に示差走査熱量測定（DSC）装置（島津製作所製；DSC-50）を用いた。多層構造重合体粒子の粉末5 mgを精秤し、これを試料とした。DSC曲線の測定に際して、試料を230℃まで一度昇温し、次いで-90℃まで冷却し、その後、-90℃から230℃までを10℃/分で昇温させる条件を用いた。2回目の昇温時に測定されるDSC曲線から中間点ガラス転移温度を求めた。係る中間点ガラス転移温度をガラス転移温度（T_g）とした。

[0059] [グラフト率]

多層構造重合体粒子の粉末2 gを精秤し、これをサンプルの質量（W）とした。精秤した粉末をアセトン118 gに25℃で24時間浸漬した。その後、粉末及びアセトンを攪拌することで、多層構造重合体粒子をアセトン中に均一に分散させた。以上により、調合液を作製した。

その後、4本のステンレス製遠沈管に調合液を各30 g分取した。遠沈管はあらかじめ秤量しておいた。高速冷却遠心機（日立製作所製：CR22G111）にて、0℃、20,000 rpmで90分間遠沈管を遠心した。それぞれの遠沈管から上澄み液をデカンテーションにより除去した。その後、各

遠沈管に新たにアセトン 30 g を入れた。沈殿物及びアセトンを攪拌した。再び遠沈管を遠心した後、上澄み液を除去した。攪拌、遠心分離及び上澄み除去を計 4 回繰り返した。以上により、アセトン可溶成分を十分に除去した。

その後、沈殿物を、遠沈管ごと真空乾燥にて乾燥させた。乾燥後に沈殿物を秤量することで、アセトン不溶成分の質量を求めた。下記の式に基づいて多層構造重合体粒子のグラフト率を算出した。

$$(\text{グラフト率}) = \{ [(\text{アセトン不溶成分の質量}) - (\text{内部の架橋物 (内層) の質量})] / (\text{内層の質量}) \} \times 100$$

ここで、内部の架橋物 (内層) の質量は、内層の架橋ゴム (I) 層、又は、内層の架橋ゴム (I) 及びその内側の層 (例えば架橋樹脂) を合わせた質量であり、多層構造重合体粒子の内部の架橋物 (内層) を合成するために用いた成分の合計質量である。

[0060] [熱可塑性樹脂 (II) の数平均分子量]

前記グラフト率の測定において得られたアセトン可溶成分を十分に乾燥させ、10 mg 精秤したのちに THF (テトラヒドロフラン) 5 mL を加えて 3 時間攪拌し、多層構造重合体粒子のアセトン可溶成分を THF 中に均一に分散させた。以上により作製したサンプルを前記条件の GPC にて測定し、熱可塑性樹脂 (II) の数平均分子量を測定した。

[0061] [メジアン径 D_e]

乳化重合によって得られた多層構造重合体粒子を含むエマルジョンを水で 200 倍に希釈した。係る水分散液をレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 (堀場製作所製: LA-950V2) にて分析し、分析値よりメジアン径 D_e を算出した。この際、多層構造重合体粒子及び水の屈折率をそれぞれ、1.4900 及び 1.3333 とした。

[0062] [多層構造重合体粒子の取出し性]

多層構造重合体粒子を含むエマルジョンを -20°C の冷凍庫で凍結凝固し、 80°C のイオン交換水にて水洗した後、小型遠心脱水機 (SANYO 社製

: SYK-3800) にて脱水した。次いで、80℃の温風乾燥機にて乾燥させ、その凝固物の状態を下記判断基準にて判定した。

<判定基準>

- A (良い) : 粉体状態で多層構造重合体粒子を取り出せる。
- B (普通) : ブロック状態で多層構造重合体粒子を取り出せる。
- C (悪い) : 粘土状で多層構造重合体粒子を取り出しにくい、もしくは乾燥後凝固物同士がブロッキングする。

[0063] [熱安定性]

熱可塑性樹脂組成物を1g秤量し、筒状としたテフロン（登録商標）シートに包み、更にSUS製の耐圧管へ封入した。これを270℃、24時間加熱した。前記加熱試験前後のサンプルをマイクロトームにて切り出したのち、リタングステン酸溶液で15分間染色し、熱可塑性樹脂中の多層構造重合体粒子の分散状態をTEM観察（JEOL製：JSM-7600F、倍率：×10000）にて確認した。加熱前後の分散状態を下記基準にて判定した。なお、分散状態の確認は、多層構造重合体粒子を100個見て、下記判定基準にて判定した。

<判定基準>

- A (良い) : 連なっている多層構造重合体粒子の個数が10%未満
- B (普通) : 連なっている多層構造重合体粒子の個数が10%以上20%未満
- C (悪い) : 連なっている多層構造重合体粒子の個数が20%以上

[0064] [分散性]

実施例又は比較例で得られたアクリル系樹脂組成物のペレットについて、キャピログラフ（株式会社東洋精機製作所製 型式1D）を用い、押出温度270℃、直径1mm、長さ40mmのキャピラリーにより、ピストンスピード10mm/分で押出したストランドを、付属のメルトテンション測定器により引取り速度6m/分で引取り、ストランドを3m採取した後、ブツの数を数えた。

＜判定基準＞

- A（良い）：ストランド3 m中のブツの個数が20個未満
- B（普通）：ストランド3 m中のブツの個数が20個以上50個未満
- C（悪い）：ストランド3 m中のブツの個数が50個以上

[0065] [耐衝撃性]

作製したフィルムをインパクトテスター（安田精機製作所製：No. 181フィルムインパクトテスター）に設置し、フィルムを破壊したときのエネルギーを測定し、そのエネルギーをフィルム厚みで割った数値から耐衝撃性を評価した。

指標の基準は以下とした。

- A（良い）：フィルムを破壊したときのエネルギーが1.0 J/mm以上
- B（悪い）：フィルムを破壊したときのエネルギーが1.0 J/mm未満

[0066] [製造例1：多層構造重合体粒子の製造]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管及び還流冷却管を備えた反応器を用意した。係る反応容器内に、イオン交換水733質量部、ポリオキシエチレン（EO=3）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.09質量部、及び炭酸ナトリウム0.5質量部を仕込んだ。反応器内を窒素ガスで十分に置換した。次いで内温を80℃にした。

別途、表1に示す第1層の組成からなる単量体混合物175質量部を調整した。係る単量体混合物に乳化剤としてポリオキシエチレン（EO=3）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム1.23質量部を溶解することで、第1層原料を調整した。反応容器内に過硫酸カリウム0.17質量部を投入し、続いて、前記第1層原料を、45分かけて連続的に滴下した。滴下終了後、更に40分間重合反応を行った。以上により第1層の重合体成分を含むエマルジョンを得た。

次いで同反応器内に、過硫酸カリウム0.225質量部を投入した。別途、表1に示す第2層の組成からなる単量体混合物225質量部を調整した。係る単量体混合物に乳化剤としてポリオキシエチレン（EO=3）トリデシ

ルエーテル酢酸ナトリウム 0.59 質量部を溶解することで、第 2 層原料を調整した。前記工程で得られたエマルジョンを攪拌し、第 2 層原料を 60 分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、更に 90 分間重合反応を行い、架橋ゴム (I) を含むエマルジョンを得た。

次に、同反応器内に、過硫酸カリウム 0.2 質量部を投入した。別途、表 1 に示す第 3 層の組成からなる単量体混合物 200 質量部を調整した。架橋ゴム (I) を含むエマルジョンを攪拌し、第 3 層の組成からなる単量体混合物を 50 分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、更に 80 分間重合反応を行った。

以上の操作により、架橋ゴムに熱可塑性樹脂がグラフト重合している多層構造重合体粒子を含むエマルジョンを得た。得られたエマルジョンを用いて、取出し性の評価を行った。係るエマルジョンを凍結することで、多層構造重合体粒子を凝固させた。次いで凝固物を水洗するとともに、乾燥することで多層構造重合体粒子の粉体を得た。

[0067] [製造例 2 : 多層構造重合体粒子の製造]

1 層目及び 2 層目まで製造例 1 と同様の方法で架橋ゴム重合体を含むエマルジョンを得た。

次に、同反応器内に、過硫酸カリウム 0.289 質量部を投入した。別途、表 1 に示す第 3 層の組成からなる単量体混合物 289 質量部を調整した。架橋ゴム (I) を含むエマルジョンを攪拌し、第 3 層の組成からなる単量体混合物を、75 分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、更に 115 分間重合反応を行った。

以上の操作により、架橋ゴムに熱可塑性樹脂がグラフト重合している多層構造重合体粒子を含むエマルジョンを得た。得られたエマルジョンを用いて、取出し性の評価を行った。係るエマルジョンを凍結することで、多層構造重合体粒子を凝固させた。次いで凝固物を水洗するとともに、乾燥することで多層構造重合体粒子の粉体を得た。

[0068] [製造例 3 : 多層構造重合体粒子の製造]

表 1 に示す第 1 層及び第 2 層並びに第 3 層のそれぞれの組成を変更したことで、製造例 2 同様の方法で、多層構造重合体粒子の粉体を得た。

[0069] [製造例 4 : 多層構造重合体粒子の製造]

表 1 に示す第 1 層及び第 2 層並びに第 3 層のそれぞれの組成を変更したことで、製造例 2 同様の方法で、多層構造重合体粒子の粉体を得た。

[0070] [製造例 5 : 多層構造重合体粒子の製造]

表 1 に示す第 1 層及び第 2 層並びに第 3 層のそれぞれの組成を変更したことで、製造例 2 同様の方法で、多層構造重合体粒子の粉体を得た。

[0071] [製造例 6 : 多層構造重合体粒子の製造]

1 層目及び 2 層目まで製造例 1 と同様の方法で架橋ゴム重合体を含むエマルジョンを得た。

次に、同反応器内に、過硫酸カリウム 0.1 質量部を投入した。別途、表 1 に示す第 3 層の組成から成なる単量体混合物 100 質量部を調整した。架橋ゴム (I) を含むエマルジョンを攪拌し、第 3 層の組成からなる単量体混合物を、25 分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、更に 45 分間重合反応を行った。

以上の操作により、架橋ゴムに熱可塑性樹脂がグラフト重合している多層構造重合体粒子を含むエマルジョンを得た。得られたエマルジョンを用いて、取出し性の評価を行った。係るエマルジョンを凍結することで、多層構造重合体粒子を凝固させた。次いで凝固物を水洗するとともに、乾燥することで多層構造重合体粒子の粉体を得た。

[0072] [製造例 7 : 多層構造重合体粒子の製造]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管及び還流冷却管を備えた反応器を用意した。係る反応容器内に、イオン交換水 1,050 質量部、ポリオキシエチレン (EO=3) トリデシルエーテル酢酸ナトリウム 0.13 質量部、及び炭酸ナトリウム 0.7 質量部を仕込んだ。反応器内を窒素ガスで十分に置換した。次いで内温を 80℃にした。

別途、表 1 に示す第 1 層の組成からなる単量体混合物 70 質量部を調整し

た。係る単量体混合物に乳化剤としてポリオキシエチレン（EO＝3）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.84質量部を溶解することで、第1層原料を調整した。反応容器内に過硫酸カリウム0.25質量部を投入し、続いて、前記第1層原料を、60分かけて連続的に滴下した。滴下終了後、更に30分間重合反応を行った。以上により第1層の重合体成分を含むエマルジョンを得た。

次いで同反応器内に、過硫酸カリウム0.32質量部を投入した。別途、表1に示す第2層の組成からなる単量体混合物315質量部を調整した。係る単量体混合物に乳化剤としてポリオキシエチレン（EO＝3）トリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.82質量部を溶解することで、第2層原料を調整した。前記工程で得られたエマルジョンを攪拌し、第2層原料を60分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、更に90分間重合反応を行い、架橋ゴム（I）を含むエマルジョンを得た。

次に、同反応器内に、過硫酸カリウム0.14質量部を投入した。別途、表1に示す第3層の組成からなる単量体混合物315質量部を調整した。架橋ゴム（I）を含むエマルジョンを攪拌し、第3層の組成からなる単量体混合物を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、更に60分間重合反応を行った。

以上の操作により、架橋ゴムに熱可塑性樹脂がグラフト重合している多層構造重合体粒子を含むエマルジョンを得た。得られたエマルジョンを用いて、取出し性の評価を行った。係るエマルジョンを凍結することで、多層構造重合体粒子を凝固させた。次いで凝固物を水洗するとともに、乾燥することで多層構造重合体粒子の粉体を得た。

[0073] [製造例8：多層構造重合体粒子の製造]

表1に示す第1層及び第2層並びに第3層のそれぞれの組成を変更した点以外は、製造例7同様の方法で、多層構造重合体粒子の粉体を得た。

[0074] [製造例9：多層構造重合体粒子の製造]

1層目及び2層目まで製造例1と同様の方法で架橋ゴム重合体を含むエマ

ルジョンを得た。

次に、同反応器内に、過硫酸カリウム 0.5 質量部を投入した。別途、表 1 に示す第 3 層の組成から成なる単量体混合物 500 質量部を調整した。架橋ゴム (I) を含むエマルジョンを攪拌し、第 3 層の組成からなる単量体混合物を、125 分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、更に 60 分間重合反応を行った。

以上の操作により、架橋ゴムに熱可塑性樹脂がグラフト重合している多層構造重合体粒子を含むエマルジョンを得た。得られたエマルジョンを用いて、取出し性の評価を行った。係るエマルジョンを凍結することで、多層構造重合体粒子を凝固させた。次いで凝固物を水洗するとともに、乾燥することで多層構造重合体粒子の粉体を得た。

[0075] [製造例 10：多層構造重合体粒子の製造]

1 層目及び 2 層目まで実施例 1 と同様の方法で架橋ゴム重合体を含むエマルジョンを得た。

次に、同反応器内に、過硫酸カリウム 0.289 質量部を投入した。別途、表 1 に示す第 3 層の組成から成なる単量体混合物 289 質量部を調整した。架橋ゴム (I) を含むエマルジョンを攪拌し、第 3 層の組成からなる単量体混合物を、75 分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、更に 115 分間重合反応を行った。

以上の操作により、架橋ゴムに熱可塑性樹脂がグラフト重合している多層構造重合体粒子を含むエマルジョンを得た。得られたエマルジョンを用いて、取出し性の評価を行った。係るエマルジョンを凍結することで、多層構造重合体粒子を凝固させた。次いで凝固物を水洗するとともに、乾燥することで多層構造重合体粒子の粉体を得た。

[0076]

[表1]

表1

		単位	製 造 例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
第1層 [架橋硬質体]	MMA	質量%	93.8	93.8	93.8	93.8	93.8	93.8	95.4	95.4	93.8	93.8
	MA	質量%	6	6	6	6	6	6	4.4	4.4	6	6
	ALMA	質量%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
第2層 [架橋ゴム(I)]	BA	質量%	80.6	80.6	80.6	80.6	80.6	80.6	80.4	81.9	80.6	80.6
	St	質量%	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4	17.3	17.4	17.4
	ALMA	質量%	2	2	2	2	2	2	2.2	0.8	2	2
第3層 [熱可塑性樹脂(II)]	MMA	質量%	93.95	93.9	89.9	84.9	79.9	93.8	95.2	90.2	94.0	64.9
	MA	質量%	6	6	10	15	20	6	3.6	9.4	6	35
	BzA	質量%	0	0	0	0	0	0	0.8	0	0	0
	n-OM	質量%	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.4	0	0.1
多層構造 重合体粒子の 各層の量	V1-1(第1層)	質量部	175	175	175	175	175	175	70	245	175	175
	V1-2(第2層)	質量部	225	225	225	225	225	225	315	315	225	225
	V1(第1層+第2層)	質量部	400	400	400	400	400	400	385	560	400	400
	V2(第3層)	質量部	200	289	289	289	289	100	315	140	500	289
V2/V1		—	0.50	0.72	0.72	0.72	0.72	0.25	0.82	0.25	1.25	0.72
メジアン径De		nm	244	256	253	255	251	230	285	284	280	256
グラフト率		質量%	42	59	59	59	59	21	65	10	95	59
熱可塑性樹脂(II)の数平均分子量		—	38000	38000	38000	38000	38000	27000	38000	38000	48000	38000
外層(第3層)のT _g		°C	110	110	100	96	86	110	115	100	110	71
取り出し性		—	B	B	A	A	A	B	B	A	B	C

[0077] [製造例 1 1 : (メタ) アクリル系樹脂の製造]

メタクリル酸メチル 9.3 質量部及びアクリル酸メチル 0.7 質量部に重合開始剤〔2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、水素引抜能: 1%、1時間半減期温度: 83°C〕0.008 質量部、及び連鎖移動剤(n-オクチルメルカプタン) 0.26 質量部を加え、溶解させて 3000 kg の原料液を得た。

イオン交換水 100 質量部、硫酸ナトリウム 0.03 質量部、及び懸濁分散剤 0.45 質量部を混ぜ合わせて 6000 kg の混合液を得た。耐圧重合槽に、当該混合液と前記原料液(合計 9000 kg)を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、温度を 70°C にして重合反応を開始させた。重合反応開始後、3時間経過時に、温度を 90°C に上げ、攪拌を引き続き 1時間行うことによりビーズ状共重合体が分散した液を得た。なお、重合槽壁面あるいは攪拌翼にポリマーが若干付着したが、泡立ちもなく、円滑に重合反応が進んだ。

得られた共重合体分散液を適量のイオン交換水で洗浄し、バケット式遠心

分離機により、ビーズ状共重合体を取り出し、80℃の熱風乾燥機で12時間乾燥し、ビーズ状の（メタ）アクリル樹脂を得た。

得られた（メタ）アクリル樹脂は、メタクリル酸メチル単位の含有量が99.3質量%、アクリル酸メチル単位の含有量が0.7質量%、数平均分子量が46,000、ガラス転移温度は120℃であった。

[0078] 表1中、V1-1は、多層構造重合体粒子の内層の架橋硬質体の含有量（質量部）、V1-2は多層構造重合体粒子の内層の架橋ゴム（I）の含有量（質量部）、V2は多層構造重合体粒子の外層の含有量（質量部）を表す。MMA、MA、ALMA、St、BzA、n-OMは、各層の重合体成分を合成するために用いた各単量体及び連鎖移動剤の各層における含有量（質量%）を表す。

[0079] [実施例1]

熱可塑性樹脂（III）として製造例11の（メタ）アクリル系樹脂76質量部及び多層構造重合体粒子（製造例1）24質量部をラボプラストミルで250℃、3分間混練し（東洋精機製：Labo Plastomill 4C150）、更に粉砕機にて粉砕することで不定形な粒状の熱可塑性樹脂組成物を得た。また250℃で5分間、熱プレス成形することで厚さ100μmのフィルムを得た。得られた熱可塑性樹脂組成物とフィルムを用いて、熱安定性、分散性、耐衝撃性の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0080] [実施例2～5、比較例1～5]

用いる多層構造重合体粒子、及び熱可塑性樹脂（III）と多層構造重合体粒子の組成比を、表2に記載したとおりに変更した以外は、実施例1と同様にして不定形な粒状の熱可塑性樹脂組成物及び100μmのフィルムを得て、熱安定性、分散性、耐衝撃性の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0081]

[表2]

表2

配合量の単位:質量%	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
熱可塑性樹脂組成物										
熱可塑性樹脂(III)	76	72	72	72	72	80	72	80	72	72
多層構造重合体										
製造例1	24									
製造例2		28								
製造例3			28							
製造例4				28						
製造例5					28					
製造例6						20				
製造例7							28			
製造例8								20		
製造例9									28	
製造例10										28
物性評価										
熱安定性	B	A	A	A	A	C	A	C	A	A
分散性	B	A	A	A	B	C	B	A	A	C
耐衝撃性	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A

[0082] [評価結果]

実施例1～5では熱安定性、分散性、耐衝撃性いずれも良好な結果を示した。一方、 $[V2/V1]$ が0.25と低い多層構造重合体粒子を用いた比較例1は、熱安定性、分散性が不足する結果となり、 $[V2/V1]$ が0.82と高い多層構造重合体粒子を用いた比較例2は、耐衝撃性が不足する結果となった。また、比較例3は、 $[V2/V1]$ が0.25と低い多層構造重合体粒子を用いているため熱安定性が不足し、比較例4は、 $[V2/V1]$ が1.25と高い多層構造重合体粒子を用いているため耐衝撃性が不足する結果となった。また、外層のガラス転移温度が低い多層構造重合体粒子を用いた比較例5は取り出し性及び分散性が悪かった。

請求の範囲

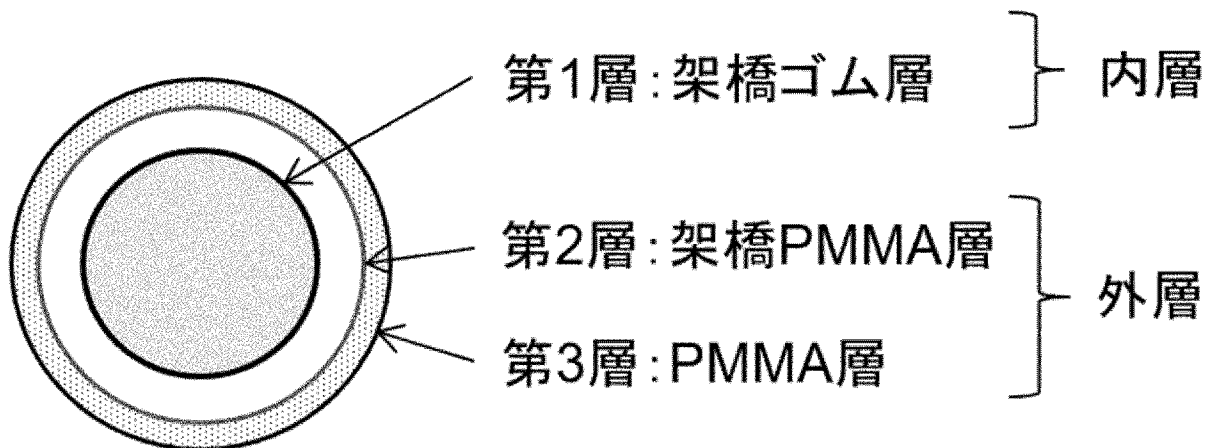
- [請求項1] 架橋ゴム（I）を含む内層と、前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）を含む外層とを有する多層構造重合体粒子であって、
- 前記内層の質量（V1）に対する前記外層の質量（V2）の比 $[V2/V1]$ が0.3～0.8であり、
- 前記外層のガラス転移温度が80～120℃である多層構造重合体粒子。
- [請求項2] 前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）について、前記内層の質量に対する前記熱可塑性樹脂（II）の質量の比率で表されるグラフト率が25～90質量%である、請求項1に記載の多層構造重合体粒子。
- [請求項3] レーザー回析・散乱法により測定したメジアン径が80～500nmである、請求項1又は2に記載の多層構造重合体粒子。
- [請求項4] 前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）の数平均分子量が20,000～50,000である、請求項1～3のいずれか1項に記載の多層構造重合体粒子。
- [請求項5] 前記架橋ゴム（I）は、アクリル酸エステル単位50～99.99質量%と、多官能性単量体単位0.01～5質量%と、これらと共重合可能な不飽和単量体単位0～49.99質量%とを含み、
- 前記内層とグラフト結合している熱可塑性樹脂（II）はメタクリル酸エステル単位40～100質量%と、これと共重合可能な他の不飽和単量体単位0～60質量%とを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の多層構造重合体粒子。
- [請求項6] 熱可塑性樹脂（III）5～95質量%と、請求項1～5のいずれか1項に記載の多層構造重合体粒子5～95質量%とを含有する熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記熱可塑性樹脂（III）が非晶性樹脂である、請求項6に記載の

熱可塑性樹脂組成物。

- [請求項8] 前記熱可塑性樹脂 (III) のガラス転移温度が50～170℃である、請求項6又は7に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項9] 前記熱可塑性樹脂 (III) の数平均分子量が10,000～500,000である、請求項6～8のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項10] 前記熱可塑性樹脂 (III) が(メタ)アクリル系樹脂である、請求項6～9のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項11] 前記熱可塑性樹脂 (III) がメタクリル酸エステル単位80～99.9質量%とアクリル酸エステル単位0.1～20質量%とを含む(メタ)アクリル系樹脂である、請求項6～10のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項12] 請求項6～11のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体。
- [請求項13] 請求項6～11のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物からなるフィルム。
- [請求項14] 請求項1～5のいずれか1項に記載の多層構造重合体粒子を含む成形体。

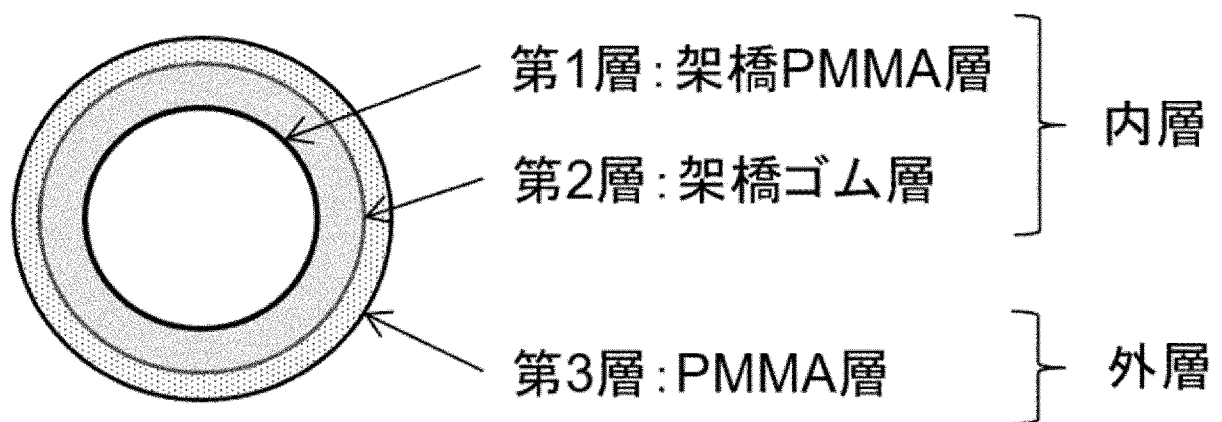
[図1]

図1



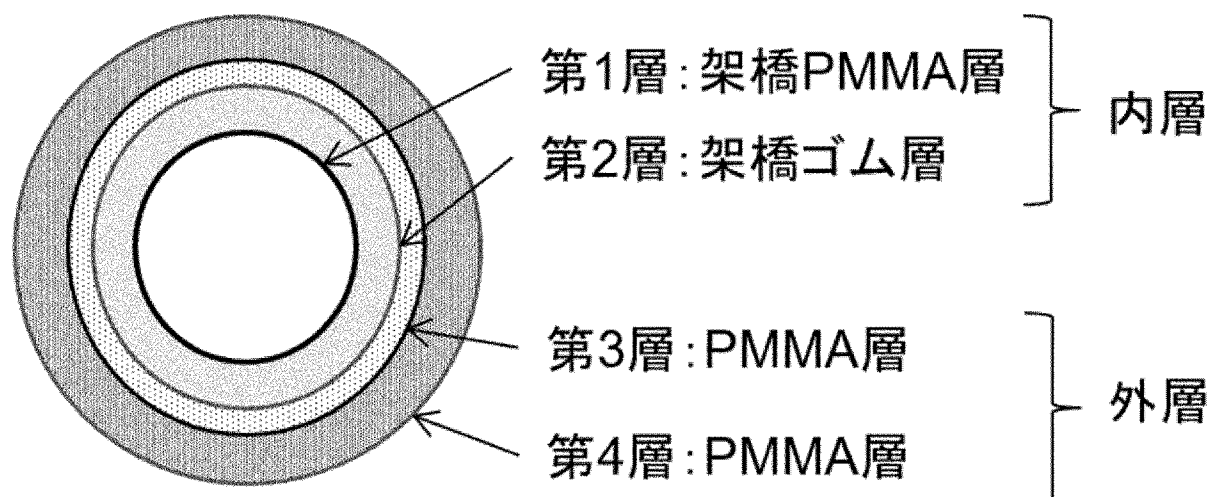
[図2]

図2



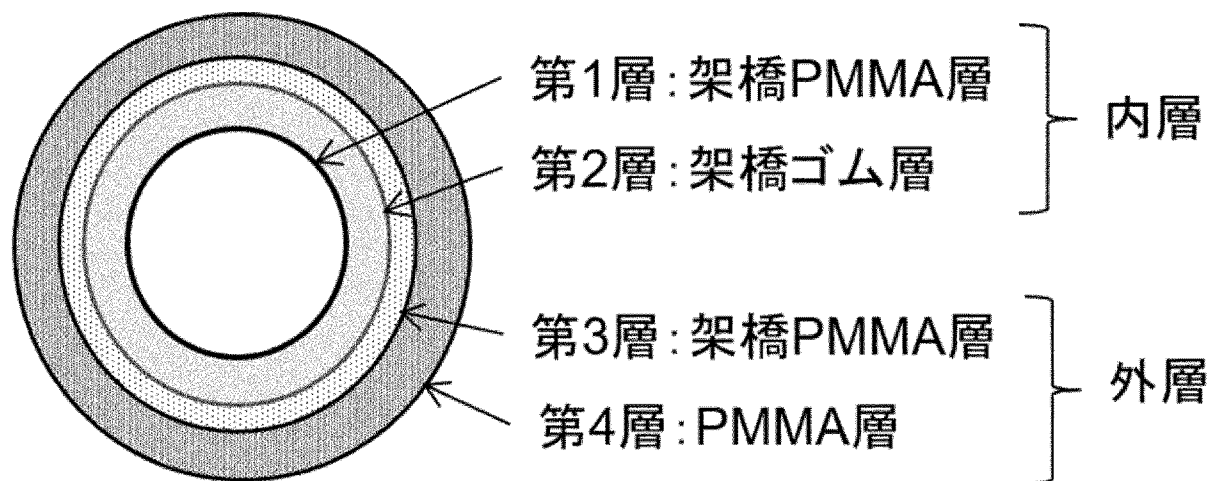
[図3]

図3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/051629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 265/06(2006.01)i; C08L 51/04(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i
FI: C08F265/06; C08L101/00; C08L51/04; C08F2/44 C; C08J5/18 CEY
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F265/06; C08L51/04; C08L101/00; C08F2/44; C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-199213 A (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 30.08.1991 (1991-08-30) claims, page 4, lower left column, line 6 to lower right column, line 10, examples	1-14
X Y	JP 2009-84574 A (LG CHEM, LTD.) 23.04.2009 (2009-04-23) claims, paragraphs [0014], [0036]-[0037], [0046], examples	1-14 2
X	JP 2005-200502 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 28.07.2005 (2005-07-28) claims, paragraph [0039], examples	1-14
X Y	JP 48-55233 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 03.08.1973 (1973-08-03) claims, page 5, lower left column, line 17 to lower right column, line 1, page 7, lower right column, line 10 to page 8, upper left column, line 9, examples	1, 3-14 2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 March 2020 (06.03.2020)

Date of mailing of the international search report
24 March 2020 (24.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/051629

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2016/139927 A1 (KANEKA CORP.) 09.09.2016 (2016-09-09) comparative example 2	1, 3, 5-8, 10, 12-14 2, 4, 9, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/051629

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 3-199213 A	30 Aug. 1991	(Family: none)	
JP 2009-84574 A	23 Apr. 2009	US 2009/0086319 A1 claims, paragraphs [0018], [0041]- [0043], [0052], examples KR 10-2009-0034200 A CN 101402774 A	
JP 2005-200502 A	28 Jul. 2005	(Family: none)	
JP 48-55233 A	03 Aug. 1973	US 3793402 A claims, column 4, lines 18-23, column 6, lines 29-48, examples GB 1414187 A DE 2253689 A FR 2159882 A BE 790157 A Cl-I 562285 A AR 194849 A NL 7214935 A AT 940672 A NO 142223 B AU 4848072 A SE 391942 B CA 973648 A IL 40734 A ZA 7207741 A AU 476645 B IT 1045246 B JP 57-44641 A	
WO 2016/139927 A1	09 Sep. 2016	US 2017/0362368 A1 comparative example 2 EP 3266827 A1 CN 107250259 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 265/06(2006.01)i; C08L 51/04(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i FI: C08F265/06; C08L101/00; C08L51/04; C08F2/44 C; C08J5/18 CEY		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F265/06; C08L51/04; C08L101/00; C08F2/44; C08J5/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 3-199213 A (旭化成工業株式会社) 30.08.1991 (1991-08-30) 特許請求の範囲、第4頁左下欄第6行-右下欄第10行、実施例	1-14
X	JP 2009-84574 A (エルジー・ケム・リミテッド) 23.04.2009 (2009-04-23) 特許請求の範囲、段落 [0014]、[0036] - [0037]、[0046]、実施例	1-14
Y		2
X	JP 2005-200502 A (三菱レイヨン株式会社) 28.07.2005 (2005-07-28) 特許請求の範囲、段落 [0039]、実施例	1-14
X	JP 48-55233 A (ローム アンド ハース カンパニー) 03.08.1973 (1973-08-03) 特許請求の範囲、第5頁左下欄第17行-右下欄第1行、第7頁右下欄第10行-第8頁左上欄第9行、実施例	1, 3-14
Y		2
X	WO 2016/139927 A1 (株式会社カネカ) 09.09.2016 (2016-09-09) 比較例 2	1, 3, 5-8, 10, 12-14
A		2, 4, 9, 11
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.03.2020		国際調査報告の発送日 24.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 中根 知大 4J 4047 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/051629

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	3-199213	A	30.08.1991	(ファミリーなし)	
JP	2009-84574	A	23.04.2009	US 2009/0086319 A1	
				請求の範囲、段落 [0 0 1 8]、[0 0 4 1] - [0 0 4 3]、[0 0 5 2]、	
				実施例	
				KR 10-2009-0034200	A
				CN 101402774	A
JP	2005-200502	A	28.07.2005	(ファミリーなし)	
JP	48-55233	A	03.08.1973	US 3793402	A
				請求の範囲、第 4 欄第 1 8 - 2 3 行、第 6 欄第 2 9 - 4 8 行、例	
				GB 1414187	A
				DE 2253689	A
				FR 2159882	A
				BE 790157	A
				CH 562285	A
				AR 194849	A
				NL 7214935	A
				AT 940672	A
				NO 142223	B
				AU 4848072	A
				SE 391942	B
				CA 973648	A
				IL 40734	A
				ZA 7207741	A
				AU 476645	B
				IT 1045246	B
				JP 57-44641	A
WO	2016/139927	A1	09.09.2016	US 2017/0362368	A1
				比較例 2	
				EP 3266827	A1
				CN 107250259	A