

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3552596号  
(P3552596)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

B 3 2 B	27/30	B 3 2 B	27/30	A
B 3 2 B	7/02	B 3 2 B	7/02	1 0 3
B 3 2 B	27/18	B 3 2 B	27/18	Z
G 0 2 B	5/02	G 0 2 B	5/02	B

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-185744	(73) 特許権者	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成11年6月30日(1999.6.30)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆
(65) 公開番号	特開2001-9989(P2001-9989A)	(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
(43) 公開日	平成13年1月16日(2001.1.16)	(72) 発明者	前川 智博 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 工業株式会社内
審査請求日	平成14年7月5日(2002.7.5)	審査官	芦原 ゆりか

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加熱成形用光拡散性積層樹脂板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタクリル酸メチル系樹脂100重量部に対して0.5~10重量部の光拡散剤と、光拡散剤1に対して0.005~0.5の重量比の界面活性剤を均一分散させた樹脂層(A)の両面に、メタクリル酸メチル系樹脂100重量部に対して0.3~2重量部の界面活性剤を分散させ、無機粒子を分散していない樹脂層(B)を積層一体化してなる加熱成形用光拡散性積層樹脂板。

【請求項2】

樹脂層(A)の光拡散剤が無機粒子であることを特徴とする請求項1に記載の加熱成形用光拡散性積層樹脂板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は加熱成形用光拡散性積層樹脂板、特に延伸成形時の耐加熱発泡特性と耐白化性を改善した光拡散性積層樹脂板に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、メタクリル酸メチル系樹脂に光拡散性を付与するために、基材となるメタクリル酸メチル系樹脂の屈折率と異なる屈折率を持った無機や高分子材料の微粒子を添加することが行われている。

このようにして得られた光拡散板は、照明カバーや照明看板やディスプレイ前面板等に多く用いられている。

これらの光拡散板は通常、そのまま板の状態で行われることもあるが、大半は照明カバーのように二次加熱延伸成形（加熱成形）を施される。

【0003】

光拡散材料（シート材料）を二次加熱延伸成形をする場合、該材料を一度、熱変形温度以上に加熱、軟化させ、減圧、加圧、プラグアシスト等の手段を単独または併用して形状を付与させることが一般的に行われている。該加熱には殆どの場合遠赤加熱ヒーターが用いられており、最近では成形サイクルを可能な限り短縮する目的よりシート材料としては短時間（例えば2分以内）に成形可能温度まで加熱できるものが要求されている。

10

【0004】

メタクリル酸メチル系樹脂は一般的に吸湿しやすい特性を持っており、熱変形温度以上でかつ水の沸点を超える温度まで熱せられると容易に発泡してしまう。特に成形サイクル短縮のための急加熱は、樹脂内部の水分が外部へ揮散できなくなるため、より発泡しやすい方向となる。この発泡現象はメタクリル酸メチル系樹脂中に無機粒子が分散されている場合に発生しやすく、特に無機粒子と界面活性剤が並存する場合には特に発泡しやすいとの問題を有する。このため該成形時の発泡を抑えるために、従来は、板の製造直後から乾燥剤を入れたり、板を低湿度倉庫で保管したり、二次加熱延伸成形の直前に60～80の炉へ入れて乾燥させたりして対処していた。しかしながらこれらの方法はいずれの対策も多大の手間と労力を必要とし、必然的にコスト負担が大きくなるという問題がある。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

かかる事情下に鑑み、本発明者はかかる低湿度保管や成形前の乾燥処理の必要がなく、白化や発泡のしにくいシート材料を見出すべく鋭意検討した結果、光拡散剤と界面活性剤を分散したメタクリル酸メチル系樹脂層を中間層に配設し、該中間層の両面に無機粒子を含まないメタクリル酸メチル系樹脂層を積層一体化する場合には、耐加熱発泡特性が飛躍的に改善されることを見出し、本発明に至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】

30

すなわち本発明は、メタクリル酸メチル系樹脂100重量部に対して0.5～10重量部の光拡散剤と、光拡散剤1に対して0.005～0.5の重量比の界面活性剤を均一分散させた樹脂層（A）の両面に、メタクリル酸メチル系樹脂100重量部に対して0.3～2重量部の界面活性剤を分散させ、無機粒子を分散していない樹脂層（B）を積層一体化してなる加熱成形用光拡散性積層樹脂板を提供するにある。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明におけるメタクリル酸メチル系樹脂とは、その構成単位としてメタクリル酸メチル単位を50重量%以上含有するものであり、メタクリル酸メチル単位を50重量%以上含有する限り、その一部がメタクリル酸メチルと共重合可能な単官能の不飽和単量体単位で置き換えられたものであってもよい。

40

【0009】

メタクリル酸メチルと共重合可能な単官能不飽和単量体としては、例えば、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のメタクリル酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和酸類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニ

50

トリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。さらに前述の重合体、共重合体にジエン系ゴム、アクリル系ゴムをブレンドしたものでよい

また、この共重合体には、無水グルタル酸単位、グルタルイミド単位をさらに含んでもよい。

#### 【0010】

本発明における光拡散剤とは、基材となるメタクリル酸メチル系樹脂の屈折率と屈折率の異なる無機系または有機系の透明微粒子である。

無機系微粒子としては、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ、硝子、タルク、マイカ、ホワイトカーボン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等が挙げられ、これら無機粒子は表面処理を施したものであってもよい。また有機系の微粒子としては、架橋または高分子量スチレン系樹脂粒子、架橋または高分子量アクリル系樹脂粒子、架橋シロキサン系樹脂粒子等が挙げられる。

10

#### 【0011】

これらの中でも特に光拡散剤として無機粒子を用いた場合に、発泡抑制効果がより顕著に現れる傾向がある。

#### 【0012】

本発明の光拡散剤の屈折率は、基材となる樹脂の屈折率との差の絶対値が約0.02～約0.13であることが好ましい。約0.02未満だとある程度の光拡散性を付与させるのに多量の粒子添加が必要となり、約0.13を超えると透過率の高い材料を作製する際に隠蔽性が悪くなる傾向がある。

20

#### 【0013】

光拡散剤の粒子径は重量平均で約1～約15 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは約2～約10 $\mu\text{m}$ である。約1 $\mu\text{m}$ 未満の場合には隠蔽性が低下し、約15 $\mu\text{m}$ を超えると適度な光拡散性を付与するのに多量の光拡散剤を分散させる必要がある。

#### 【0014】

これら光拡散剤は、単独または2種以上組み合わせて、樹脂層(A)におけるメタクリル酸メチル系樹脂100重量部に対して約0.5～約10重量部の範囲で分散させる。

#### 【0015】

本発明に使用する界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸やそれらのLi、Na、Ca、Mg、Zn塩等のオレフィン系硫酸エステルまたはその金属塩、高級アルコールの燐酸エステル類等のアニオン系界面活性剤、第3級アミン、第4級アンモニウム塩、カチオン系アクリル酸エステル誘導体、カチオン系ビニルエーテル誘導体等のカチオン系界面活性剤等のカチオン系界面活性剤、アルキルアミン系ベタインの両性塩、カルボン酸またはスルホン酸アラニンの両性塩等の両性系界面活性剤、脂肪酸多価アルコールエステル、アルキル(アミン)のポリオキシエチレン付加物等の非イオン系界面活性剤等が挙げられる。これら界面活性剤は、単独で、または2種以上を組み合わせてメタクリル酸メチル系樹脂に分散させる。

30

#### 【0016】

樹脂層(A)に分散させる界面活性剤は、二次加熱延伸成形時の白化抑制に特に効果を発揮し、通常、樹脂層(A)に分散させる光拡散剤1に対して約0.005～約0.5の重量比で分散させるのが好ましい。界面活性剤の添加、分散量を多くすると延伸成形後に得られた成形体の表面状態が悪くなる傾向がある。

40

#### 【0017】

本発明において、樹脂層(B)には無機粒子を分散させることは避けなければならない。この無機粒子は、通常、光拡散性や艶消し性、剛性や耐熱性を付与する等の目的により添加されるものであり、具体的には、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ、硝子、タルク、マイカ、ホワイトカーボン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ガラス中空体、カーボンファイバー、グラスファイバー等が挙げられる。

これら無機粒子は上記した機能性付与の目的で樹脂層(A)に分散させることに問題は

50

無いが、樹脂層(B)にこれらの無機粒子を分散させてしまうと加熱発泡抑制効果は低下してしまう。ここでいう分散していないとは、意図的に添加、分散しないとの意味であり、不可避免的に混入する無機粒子までを排除するものではなく、例えばメタクリル酸メチル系樹脂100重量部に対して、無機粒子の量が約0.1重量部未満程度で存在するのは特に問題ではない。

**【0018】**

基本的に樹脂層(A)、樹脂層(B)には、前述の材料の他に、艶消剤、染料、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤等、各層の樹脂に相溶しうる周知の添加剤を添加しても特に問題は無く、また機能性付与は1種だけでなく2種以上組み合わせることも可能である。

10

**【0019】**

樹脂層(B)へ前述の界面活性剤を、基材樹脂100重量部に対し0.3~2重量部分散させると、帯電防止性を持った光拡散材料が得られる上に耐加熱発泡特性も良好な材料となり特に好ましい。

**【0020】**

本発明における積層樹脂板の厚みは特に制限されないが、概ね0.1mm~10mmの範囲であり、層厚比率(樹脂層(B)/樹脂層(A)/樹脂層(B))は、1/198/1~1/2.2/1の範囲である。

**【0021】**

メタクリル酸メチル系に光拡散剤や界面活性剤を分散させた組成物とするには周知の方法が適用できる。例えば、これら原料をヘンシェルミキサー、タンブラー等で機械的に混合し、バンパリーミキサーや一軸または二軸の押出機で熔融混練する方法がある。さらには後述の共押出成形方法を用いて一段で積層樹脂板とすることも可能である。

20

**【0022】**

得られた組成物を積層樹脂板とするには、周知の方法を用いる。例えば、共押出成形法、貼合法、熱接着法、溶剤接着法、表面塗装法等が挙げられる。

**【0023】**

共押出成形法は、2~3基の一軸あるいは二軸の押出機で樹脂層(A)、樹脂層(B)の組成物を別々に熔融混練した後、フィードブロックダイやマルチマニホールダイ等を介して積層する方法であり、積層一体化された熔融樹脂板をロールユニット等を用いて冷却固化し積層樹脂板を得る方法である。

30

**【0024】**

貼合法は、樹脂層(B)をシートまたはフィルム状に加工して作製しておき、樹脂層(A)を押出成形により熔融状態の樹脂層とし、両層を重ねあわせ押し付けて貼りあわせる方法である。

熱接着法は、あらかじめ両層の組成物をシートまたはフィルム状に加工し、両層の軟化点よりも高い温度でプレスして積層一体化する方法である。

**【0025】**

溶剤接着法は、組成物の両方をシートまたはフィルム加工し、いずれか一方の層または両層の樹脂を溶解する溶剤によって該層表面に接着性を付与して接着し一体化するものである。

40

**【0026】**

表面塗装法は、樹脂層(A)のシートまたはフィルムを作成しておき、この上に樹脂層(B)を形成する単量体または部分重合体と必要に応じた添加剤の混合物を塗布し、加熱や紫外線照射により重合固化させる方法である。

**【0027】**

本発明における加熱成形とは、熱変形温度以下で固化した状態の積層樹脂板を、再度熱変形温度以上にまで加熱し軟化させ、減圧、加圧、プラグアシスト等の手段を単独または併用し、延伸成形にて形状を付与させることである。

この延伸成形としては、例えば、フリーブロー成形、フリーバキューム成形、突上げ成形

50

、リッジ成形、ストレート成形、ドレープ成形、リバースドロウ成形、エアスリップ成形、プラグアシスト成形、プラグアシストリバースドロウ成形法等が挙げられる。

【0028】

【発明の効果】

本発明の光拡散性積層樹脂板は、加熱成形時に発泡しにくく、かつ白化し難い特性を持っており、樹脂層(A)に界面活性剤を混合成形したものにあっては優れた帯電防止能を有する材料であり、加熱成形を伴う照明カバー、照明看板等の原料用光拡散性積層樹脂板として好適であり、その産業上の利用価値は頗る大である。

【0029】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。

【0030】

尚、実施例で使用した押出装置は以下の通りである。

- ・押出機 1 : スクリュー径40mm、一軸、ベント付き  
[田辺プラスチック(株)製]
- ・押出機 2 : スクリュー径20mm、一軸、ベント付き  
[田辺プラスチック(株)製]
- ・フィードブロック: 2種3層分配 [田辺プラスチック(株)製]
- ・ダイ: Tダイ、リップ幅250mm、リップ間隔6mm
- ・ロール: ポリシングロール3本、縦型

【0031】

また、評価方法は以下の通りである。

(1) 重量平均粒子径

光回折散乱粒径測定機 [マイクロトラック粒度分析計 Model 9220 FRA: リーズアンド ノースラップ社 (Leeds & Northrup, Ltd.) 製] で測定し、 $D_{50}$  の値を平均粒子径とした。

(2) 全光線透過率 (Tt)

JIS K-7361 に準拠して、ヘイズ・透過率計 ((株) 村上色彩技術研究所製 HR-100) により測定した。

(3) 隠蔽性および光拡散性

垂直入射光による透過角0度の透過光強度 ( $I_0$ )、垂直入射光による透過角5度の透過光強度 ( $I_5$ )、垂直入射光による透過角70度の透過光強度 ( $I_{70}$ ) を [(株) 村上色彩技術研究所製 GP-1R] を用いて測定し、

$I_5 / I_0$  を隠蔽性とし、 $I_{70} / I_0$  を光拡散性とした。

(4) 発泡試験

3cm x 22cm の積層板サンプルを80℃で24hr乾燥させ、エッジからの吸水を防ぐためサンプルのエッジにセロテープを貼り、そのサンプルを30% x 80% の環境下で特定の含水率に到達するまで暴露する。暴露後サンプルに貼ったセロテープを除去し、エッジを各辺0.5cmずつ切り落として2cm x 20cmとして、遠赤ヒーターを用いて両面から70秒 (170℃)、80秒 (180℃)、100秒 (200℃) 加熱し、発泡度合いを調べた。全く発泡しなかったものを○、小さな気泡が数個発生したものを△、激しく発泡したものを×とした。

(5) 含水率

発泡試験に使用する吸水させたサンプルでエッジを切り落として2cm x 20cmとした時点で秤量し、発泡試験を行った後に80℃で24時間真空乾燥、乾燥後の重量測定を行う。

含水率 (%) = [ 吸水サンプル重量 (g) - 乾燥サンプル重量 (g) ] / 乾燥サンプル重量 (g) x 100

(6) 層厚の確認

10

20

30

40

50

得られた積層押出板の端面を15倍拡大ルーペで観察し、積層部の厚みを調べた。

(7) 帯電防止性

積層板を23、50%湿度の状態に24時間放置した後、同雰囲気中でスタティックオネストメーター(宍戸商会製)を用いて、印加電圧100kV、印加時間1分、テーブル回転数1300rpmの条件で帯電半減期を測定した。

(8) 加熱延伸成形

30cm×20cmの積層板を、両面より遠赤パネルヒーターで表面を145に加熱し、突上げ成形機(大阪板機製作所製TF-300型、突上げ面積10cm×5cm、突上げ高さ10cm)を用いて成形品を得た。得られた成形品について目視での白化確認を行った。白化しなかったものを○、コーナー部が白化したものを×とした。

10

【0032】

実施例1~3、比較例1

[樹脂層(A)]

メタクリル酸メチル系樹脂(スミペックスEXA、屈折率1.49、住友化学工業(株)製)100重量部と、表1に示す種類と量の光拡散剤[炭酸カルシウム 丸尾カルシウム(株)製 屈折率1.61]と界面活性剤をヘンシェルミキサーで混合した後、押出機1にて熔融混練し、フィードブロックに供給した。

[樹脂層(B)]

樹脂層(A)に使用したのと同じメタクリル酸メチル系樹脂30重量%、アクリル系ゴム強化メタクリル酸メチル系樹脂[スミペックスHT01X、住友化学工業(株)製]70重量%を混合したものの100重量部に対して、艶消剤として架橋アクリル系粒子[スミペックスXC1A、住友化学工業(株)製]11重量部と帯電防止剤としてセチル硫酸ナトリウム0.5重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、押出機2にて熔融混練し、フィードブロックに供給した。

20

樹脂層(A)を中間層、樹脂層(B)を表層として、押出樹脂温度265、0.1mm/1.8mm/0.1mmの3層構成で共押出成形を行い、幅22cmの積層板を作製した。評価結果を表3に示す。

【0033】

比較例2~6

実施例1に使用したのと同じメタクリル酸メチル系樹脂100重量部に、表2に示す種類と量の光拡散剤と界面活性剤をヘンシェルミキサーで混合した後、押出機1にて熔融混練し、押出樹脂温度265で、2mm厚、幅21cmの単層板を作製した。評価結果を表3に示す。

30

【0034】

実施例5

[樹脂層(A)]

実施例1と同じメタクリル酸メチル系樹脂80重量%、アクリル系ゴム強化メタクリル酸メチル系樹脂20重量%を混合したものの100重量部に対して、実施例1と同じ種類と量の光拡散剤と界面活性剤をヘンシェルミキサーで混合した後、押出機1にて熔融混練し、フィードブロックに供給した。

40

[樹脂層(B)]

樹脂層(A)に使用したのと同じメタクリル酸メチル系樹脂30重量%、アクリル系ゴム強化メタクリル酸メチル系樹脂70重量%を混合したものの100重量部に対して、艶消剤として実施例1と同じ架橋アクリル系粒子11重量部と帯電防止剤としてセチル硫酸ナトリウム0.5重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、押出機2にて熔融混練し、フィードブロックに供給した。

樹脂層(A)を中間層、樹脂層(B)を表層として、押出樹脂温度265、0.1mm/1.8mm/0.1mmの3層構成で共押出成形を行い、幅22cmの積層板を作製した。評価結果を表3に示す。

【0035】

50

## 比較例 7

実施例 1 に使用したものと同一メタクリル酸メチル系樹脂 50 重量%、アクリル系ゴム強化メタクリル酸メチル系樹脂 50 重量%を 100 重量部としたものに対して、艶消剤として実施例 1 と同じ架橋アクリル系粒子 9 重量部と、表 2 に示す種類と量の光拡散剤と界面活性剤をヘンシェルミキサーで混合した後、押出機 1 にて熔融混練し、押出樹脂温度 265 で、2 mm 厚、幅 21 cm の単層板を作製した。評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

	樹脂層 (A)				
	光拡散剤			界面活性剤	
	種類	粒子径 $\mu$	分散量 部	種類	分散量 部
実施例 1	CaCO <sub>3</sub>	3	2	セチル硫酸 Na	0.15
実施例 2	CaCO <sub>3</sub>	3	2	セチル硫酸 Na	0.5
実施例 3	CaCO <sub>3</sub>	3	2	セチル硫酸 Na	1
実施例 4	CaCO <sub>3</sub>	3	2.7	セチル硫酸 Na	0.5
比較例 1	CaCO <sub>3</sub>	3	2	セチル硫酸 Na	0

10

20

【 0 0 3 7 】

【表 2】

	光拡散剤			界面活性剤	
	種類	粒子径 $\mu$	分散量 部	種類	分散量 部
	比較例 2	CaCO <sub>3</sub>	3	2	セチル硫酸 Na
比較例 3	CaCO <sub>3</sub>	3	2	セチル硫酸 Na	0.5
比較例 4	CaCO <sub>3</sub>	3	2	セチル硫酸 Na	1
比較例 5	CaCO <sub>3</sub>	3	2	セチル硫酸 Na	5
比較例 6	CaCO <sub>3</sub>	3	2	セチル硫酸 Na	0
比較例 7	CaCO <sub>3</sub>	3	2.4	セチル硫酸 Na	0.5

30

40

【 0 0 3 8 】

【表 3】

	Tt %	隠蔽性	光拡散性	半減期 秒	加熱温度 ℃
実施例 1	62	0.99	0.19	1 以下	180/200
実施例 2	61	0.97	0.19	1 以下	180/200
実施例 3	60	0.99	0.20	1 以下	180/200
実施例 4	61	0.98	0.15	1 以下	180/180
比較例 1	61	0.99	0.20	1 以下	180/200
比較例 2	60	0.99	0.22	∞	180/200
比較例 3	60	0.99	0.22	5	180/200
比較例 4	60	0.99	0.21	1 以下	180/200
比較例 5	58	0.99	0.23	1 以下	180/200
比較例 6	60	0.99	0.22	∞	180/200
比較例 7	59	0.99	0.18	1 以下	180/180

10

【 0 0 3 9 】

20

【表 4】

	加 熱 温 度℃	含水率 %	発泡	成 形 白 化	原板表面状態
実施例 1	180/200	0.3/0.2	○/○	○	良好な艶消し
実施例 2	180/200	0.3/0.1	○/○	○	良好な艶消し
実施例 3	180/200	0.3/0.1	○/○	○	良好な艶消し
実施例 4	180/180	0.6/1.1	○/○	○	良好な艶消し
比較例 1	180/200	0.3/0.1	○/○	×	良好な艶消し
比較例 2	180/200	0.4/0.3	△/×	○	良好
比較例 3	180/200	0.3/0.1	×/×	○	良好
比較例 4	180/200	0.3/0.1	△/×	○	良好
比較例 5	180/200	0.3/0.1	○/×	○	表面状態悪い
比較例 6	180/200	0.3/0.1	○/×	×	良好
比較例 7	180/180	0.6/1.0	△/△	○	良好な艶消し

30

40

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-165382(JP,A)  
特開平11-105207(JP,A)  
特開平11-005241(JP,A)  
特開昭64-024845(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
B32B 1/00-35/00