

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4484381号
(P4484381)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.		F I	
B 2 9 C 47/88	(2006.01)	B 2 9 C	47/88 Z
C 0 8 L 33/08	(2006.01)	C 0 8 L	33/08
B 2 9 K 33/00	(2006.01)	B 2 9 K	33:00
B 2 9 L 7/00	(2006.01)	B 2 9 L	7:00

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2001-55432 (P2001-55432)	(73) 特許権者	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成13年2月28日(2001.2.28)	(74) 代理人	110000729 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(65) 公開番号	特開2002-254495 (P2002-254495A)	(72) 発明者	嶋本 幸展 大阪府摂津市鳥飼西5丁目2番23号
(43) 公開日	平成14年9月11日(2002.9.11)	(72) 発明者	西村 重一 大阪府高槻市古曾部町2丁目14番地の1 O
審査請求日	平成19年9月25日(2007.9.25)	審査官	奥野 剛規

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルムとその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリル樹脂(A)100重量部に対して、艶消し用架橋アクリル系重合体(B)0.5~20重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物(I)を混練して、フィルム状に成形するに際し、フィルムの一側の面をガラス転移温度(以下、Tg)以上の温度に保持したロール、他面をTg以下の温度に保持したロール間でフィルム両面を同時に接触させ、Tg以上のロールに接触させたフィルム面を鏡面とし、Tg以下のロールに接触させたフィルム面を艶消し面とする、アクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルムの製造方法であって、

ここで、該アクリル樹脂(A)が、アクリル酸アルキルエステル50~99.9重量%、他の共重合ビニル単量体0~49.9重量%および共重合可能な1分子当たり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体0.1~10重量%からなる少なくとも一層の弾性共重合体(a-1)5~85重量部に、メタクリル酸アルキルエステル50~100重量%と、これと共重合可能なビニル系単量体0~50重量%とからなる単量体またはその混合物である少なくとも一層のグラフト成分(a-2)95~15重量部を共重合しており、かつその弾性共重合体(a-1)の粒径が50~400nmであり、

該艶消し用架橋アクリル系重合体(B)が、アクリル酸アルキルエステル40~90重量%とメタクリル酸アルキルエステル60~10重量%とを含む単量体及び共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも1種0~10重量%と、該単量体100重量部に対して0.1~20重量部の該単量体と共重合しうる1分子当たり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体とを重合せしめてなる少なくとも一層の架橋アクリル酸エステル系

10

20

重合体 (b - 1) 4 0 ~ 1 0 0 重量部と、メタクリル酸アルキルエステル 6 0 ~ 1 0 0 重量%とアクリル酸アルキルエステル 0 ~ 4 0 重量%及び共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも 1 種 0 ~ 1 0 重量%とよりなる少なくとも一層のグラフト成分 (b - 2) 6 0 ~ 0 重量部を架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) にグラフト重合せしめてなり、かつその重量平均粒子径が 0 . 5 ~ 1 5 μ m である、アクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム

【請求項 2】

アクリル樹脂 (A) 1 0 0 重量部に対して、艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) 0 . 5 ~ 2 0 重量部を配合してなるフィルムの一の面が鏡面であり、他面が艶消しであるアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルムであって、

該アクリル樹脂 (A) が、アクリル酸アルキルエステル 5 0 ~ 9 9 . 9 重量%、他の共重合ビニル単量体 0 ~ 4 9 . 9 重量%および共重合可能な 1 分子当たり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体 0 . 1 ~ 1 0 重量%からなる少なくとも一層の弾性共重合体 (a - 1) 5 ~ 8 5 重量部にメタクリル酸アルキルエステル 5 0 ~ 1 0 0 重量%と、これと共重合可能なビニル系単量体 0 ~ 5 0 重量%とからなる単量体またはその混合物である少なくとも一層のグラフト成分 (a - 2) 9 5 ~ 1 5 重量部を共重合しており、かつその弾性共重合体 (a - 1) の粒径が 5 0 ~ 4 0 0 nm であり、

該艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) がアクリル酸アルキルエステル 4 0 ~ 9 0 重量%とメタクリル酸アルキルエステル 6 0 ~ 1 0 重量%とを含む単量体及び共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも 1 種 0 ~ 1 0 重量%と、該単量体 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 2 0 重量部の該単量体と共重合しうる 1 分子当たり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体とを重合せしめてなる少なくとも一層の架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) 4 0 ~ 1 0 0 重量部とメタクリル酸アルキルエステル 6 0 ~ 1 0 0 重量%とアクリル酸アルキルエステル 0 ~ 4 0 重量%及び共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも 1 種 0 ~ 1 0 重量%とよりなる少なくとも一層のグラフト成分 (b - 2) 6 0 ~ 0 重量部を架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) にグラフト重合せしめてなり、かつその重量平均粒子径が 0 . 5 ~ 1 5 μ m である、アクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム

【請求項 3】

厚みが 1 0 ~ 3 0 0 μ m の請求項 2 記載のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項 4】

鏡面部に印刷してなる請求項 2 または 3 記載のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム

【請求項 5】

2 0 0 で一分間加熱後の艶消し面の 6 0 度反射率 (以下、光沢値) が、元の光沢値プラス 1 0 % 以下である請求項 2 から 4 までのいずれか 1 項記載のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項 6】

請求項 1 に記載のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルムの製造方法によって得られる、アクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、印刷に適した艶消し熱可塑性樹脂フィルムに関する。さらに詳しくは、アクリル樹脂 (A) と艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) を配合した熱可塑性樹脂組成物 (I) をフィルム成形するに際し、フィルムの一の面をガラス転移温度 (以下、Tg) 以上の温度に保持したロール、他面を Tg 以下の温度に保持したロール間でフィルム両面を同時に接触させ、Tg 以上のロールに接触させたフィルム面を鏡面とし、Tg 以下のロールに接触してなる厚み 1 0 ~ 3 0 0 μ m の印刷インク乗りに優れ、印刷抜けを起こさず、印刷のされていない面を低光沢にした上で、2 0 0 以下に加熱しても光沢値の変化が少な

10

20

30

40

50

いアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

アクリル樹脂などの熱可塑性樹脂の成型品は一般に艶があり、それが用途によっては重要な特性とされている。しかし、一方ではこのような艶を必要としなかったり、艶がない方が好まれる用途も多い。とりわけ、車両内装材、家具や電気機器のハウジング、壁紙、建材等の用途には艶消し性が好まれる。

【0003】

従来の熱可塑性樹脂の艶消し方法としては、大別して、(1) 紋(シボ)付け加工、艶消し加工による方法、(2) 無機物または有機物の艶消剤を添加する方法とに分けられる。

【0004】

上記(1)の方法は、一般に物性の低下が少ないという利点はあるものの生産性は悪く、加工賃がかさむ上、艶消し効果も不十分であり、多くの場合二次加工でフィルムを加熱する用途では艶が戻ってしまい、艶消し効果が消えるなどの問題を有している。一方、上記(2)の方法は、生産性がそれほど低下せずに艶消しの程度のコントロールも可能であり、二次加工を施す用途にも適用できるが物性の低下という大きな問題を含んでいる。特にシリカゲル等の無機物を艶消剤として用いた場合には、耐衝撃性、強伸度、透明性などの物性の低下が著しい。また、アクリル樹脂フィルムの表面に印刷を施す場合、異物による表面の凸部(以下、フィッシュアイと呼ぶ。)により印刷抜けが生ずるという問題点を有しており、透明フィルムに関しては、印刷抜けを改良する方法としてTg以上の高い温度のロールでフィルムの両面を接触させる方法が公知であるが、艶消しフィルムでは表面の艶消しが戻ってしまうという問題を有している。特開平03-237134公報において有機艶消剤を配合する方法が提案されているが、フィルムの片側に印刷を施す場合には、フィルム表面の凹凸が大きく、凹部に印刷インクが入りにくく、印刷柄が不鮮明になったり、フィルム上の凸部で印刷抜けが発生する問題を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は上記問題点を解決することを目的とするものであり、艶消し性、耐衝撃性、耐熱性、引張強度の物性を損なうことなく、フィルム表面の凸部を減少させ、印刷抜けの発生を極力防止するように改良し、印刷インク乗りを改善した上で片面の低光沢を維持するようにし、さらには、二次加工を施した場合においても艶戻りが少ないことを特徴とする。

【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ついて鋭意検討の結果、フィルム成形するに際し、フィルム温度が熱可塑性樹脂組成物(1)のTg以上である間に、フィルムの一方向の面をTg以上の温度に保持したロール、他面をTg以下の温度に保持したロール間でフィルム両面を同時に接触させることで、該フィルムの片面を鏡面にし、もう一方の片面を艶が消えたままにすることで上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、

(1) アクリル樹脂(A)100重量部に対して、艶消し用架橋アクリル系重合体(B)0.5~20重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物(1)を混練して、フィルム状に成形するに際し、フィルムの一方向の面をガラス転移温度(以下、Tg)以上の温度に保持したロール、他面をTg以下の温度に保持したロール間でフィルム両面を同時に接触させ、Tg以上のロールに接触させたフィルム面を鏡面とし、Tg以下のロールに接触させたフィルム面を艶消し面とすることを特徴とするアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルムの製造方法(請求項1)、

(2) 艶消し用架橋アクリル系重合体(B)の重量平均粒子径が0.5~15 μ mである請求項1記載のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルムの製造方法(請求項2)、

(3) アクリル樹脂(A)がアクリル酸アルキルエステル50~99.9重量%、他の共

10

20

30

40

50

重合ビニル単量体 0 ~ 49.9 重量% および共重合可能な 1 分子当たり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体 0.1 ~ 10 重量% からなる少なくとも一層の弾性共重合体 (a - 1) 5 ~ 85 重量部にメタクリル酸アルキルエステル 50 ~ 100 重量% と、これと共重合可能なビニル系単量体 0 ~ 50 重量% とからなる単量体またはその混合物である少なくとも一層のグラフト成分 (a - 2) 95 ~ 15 重量部を共重合しており、かつその弾性共重合体 (a - 1) の粒径が 50 ~ 400 nm である請求項 1 または 2 記載のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム (請求項 3)、

(4) 艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) がアクリル酸アルキルエステル 40 ~ 90 重量% とメタクリル酸アルキルエステル 60 ~ 10 重量% とを含む単量体及び共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも 1 種 0 ~ 10 重量% と、該単量体 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部の該単量体と共重合しうる 1 分子当たり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体とを重合せしめてなる少なくとも一層の架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) 40 ~ 100 重量部とメタクリル酸アルキルエステル 60 ~ 100 重量% とアクリル酸アルキルエステル 0 ~ 40 重量% 及び共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも 1 種 0 ~ 10 重量% とよりなる少なくとも一層のグラフト成分 (b - 2) 60 ~ 0 重量部を架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) にグラフト重合せしめてなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム (請求項 4)、

(5) アクリル樹脂 (A) 100 重量部に対して、艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) 0.5 ~ 20 重量部を配合してなるフィルム (請求項 5) の一方の面が鏡面であり、他面が艶消しであるアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム (請求項 5)、

(6) 厚みが 10 ~ 300 μm の請求項 5 記載のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム (請求項 6)、

(7) アクリル樹脂 (A) がアクリル酸アルキルエステル 50 ~ 99.9 重量%、他の共重合ビニル単量体 0 ~ 49.9 重量% および共重合可能な 1 分子当たり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体 0.1 ~ 10 重量% からなる少なくとも一層の弾性共重合体 (a - 1) 5 ~ 85 重量部にメタクリル酸アルキルエステル 50 ~ 100 重量% と、これと共重合可能なビニル系単量体 0 ~ 50 重量% とからなる単量体またはその混合物である少なくとも一層のグラフト成分 (a - 2) 95 ~ 15 重量部を共重合しており、かつその弾性共重合体 (a - 1) の粒径が 50 ~ 400 nm である請求項 5 または 6 記載のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム (請求項 7)、

(8) 艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) がアクリル酸アルキルエステル 40 ~ 90 重量% とメタクリル酸アルキルエステル 60 ~ 10 重量% とを含む単量体及び共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも 1 種 0 ~ 10 重量% と、該単量体 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部の該単量体と共重合しうる 1 分子当たり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体とを重合せしめてなる少なくとも一層の架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) 40 ~ 100 重量部とメタクリル酸アルキルエステル 60 ~ 100 重量% とアクリル酸アルキルエステル 0 ~ 40 重量% 及び共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも 1 種 0 ~ 10 重量% とよりなる少なくとも一層のグラフト成分 (b - 2) 60 ~ 0 重量部を架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) にグラフト重合せしめてなる請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム (請求項 8)、

(9) 鏡面部に印刷したことを特徴とする請求項 5 ~ 8 記載のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム (請求項 9)、

(10) 200 度で一分間加熱後の、艶消し面の 60 度反射率 (以下、光沢値) が、元の光沢値プラス 10% 以下である請求項 5 記載のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルム (請求項 10)、

に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂組成物 (I) は、アクリル樹脂 (A) 100 重量部に対

10

20

30

40

50

して、艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) 0 . 5 ~ 2 0 重量部を配合したものである。

【 0 0 0 8 】

アクリル樹脂 (A) は、アクリル酸アルキルエステル 5 0 ~ 9 9 . 9 重量 %、他の共重合ビニル単量体 0 ~ 4 9 . 9 重量 % および共重合可能な 1 分子当たり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体 0 . 1 ~ 1 0 重量 % からなる少なくとも一層の弾性共重合体 (a - 1) 5 ~ 8 5 重量部にメタクリル酸アルキルエステル 5 0 ~ 1 0 0 重量 % と、これと共重合可能なビニル系単量体 0 ~ 5 0 重量 % とからなる単量体またはその混合物である少なくとも一層のグラフト成分 (a - 2) 9 5 ~ 1 5 重量部を共重合しており、かつその弾性共重合体 (a - 1) の粒径が 5 0 ~ 4 0 0 nm である。弾性共重合体 (a - 1) に用いられるアクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は、 1 ~ 8 が好ましく、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 - オクチル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。前記アクリル酸アルキルエステルのアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよいが、炭素数が 8 を超える場合には反応速度が遅くなるので好ましくない。前記アクリル酸アルキルエステルの使用範囲は 5 0 ~ 9 9 . 9 重量 % であり、好ましくは 6 0 ~ 9 9 重量 %、さらに好ましくは 7 0 ~ 9 5 重量 % である。アクリル酸アルキルエステルが 5 0 重量 % 未満になると耐衝撃性が低下し、また、9 9 . 9 重量 % を超えるとフィルムの透明性が低下する。また、弾性共重合体 (a - 1) に用いられる 1 分子当たり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体は、架橋剤、グラフト交叉剤として使用する成分であり、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジブピレングリコールジメタクリレート、ジブチレングリコールジメタクリレートなどのジアルキレングリコールジメタクリレートまたはこれらのメタクリレートをアクリレートにしたもの、ジビニルベンゼン、ジビニルアジペート等のビニル基含有多官能性単量体、ジアリルフタレート、ジアリルマレエート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル基含有多官能性単量体などが挙げられ、これらは単独または 2 種以上組み合わせて用いられる。前記多官能性単量体の使用割合は、0 . 1 ~ 1 0 重量 %、好ましくは 0 . 5 ~ 8 重量 %、さらに好ましくは 0 . 7 ~ 5 重量 % である。多官能性単量体の使用割合が 0 . 1 重量 % 未満の場合はフィルムの耐溶剤性が低下し、1 0 重量 % を超えるとフィルムの伸度や耐衝撃性が低下する。

【 0 0 0 9 】

弾性共重合体 (a - 1) は一層でも多層でも規定の単量体の範囲内であれば特に規定されない。

【 0 0 1 0 】

グラフト成分 (a - 2) に用いられるメタクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は 1 ~ 4 が好ましく、例えば、代表例として、メタクリル酸メチルが挙げられるが、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等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。前記メタクリル酸アルキルエステルのアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよいが、炭素数が 4 を超える場合には反応速度が遅くなるので好ましくない。前記メタクリル酸アルキルエステルの使用割合は、5 0 重量 % 以上、好ましくは 6 0 重量 % 以上、さらに好ましくは 7 0 重量 % 以上である。メタクリル酸アルキルエステルの使用割合が 5 0 重量 % 未満になると、フィルムの耐溶剤性や透明性が低下する。

【 0 0 1 1 】

グラフト成分 (a - 2) は一層でも多層でも規定の単量体の範囲内であれば特に規定されない。

【 0 0 1 2 】

アクリル樹脂 (A) に用いられる弾性重合体 (a - 1) とグラフト成分 (a - 2) の使用割合は、前者が 5 ~ 8 5 重量部、後者が 9 5 ~ 1 5 重量部、好ましくは、前者が 1 0 ~ 8 0 重量部、後者が 9 0 ~ 2 0 重量部、さらに好ましくは、前者が 2 0 ~ 6 5 重量部、後者

10

20

30

40

50

が80～35重量部である。弾性重合体(a-1)が5重量部未満では、フィルムの耐衝撃性が低下し、85重量部を超えるとフィルムの伸度や透明性が低下する。弾性重合体(a-1)の粒径は、50～400nm、好ましくは100～350nm、さらに好ましくは150～300nmである。粒径が50nm未満ではフィルムの耐衝撃性が低下し、400nmを超えるとフィルムの折り曲げ白化性や表面性が低下する。

【0013】

本発明で使用するアクリル樹脂(A)の製造方法は特に限定されない。例えば懸濁重合法、乳化重合法などが挙げられるが、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、これらの単量体と共重合しうる1分子当たり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体を用い、乳化重合法で製造するのが好ましい。

10

【0014】

さらに詳しくは、例えば、乳化重合法を用いて、弾性重合体(a-1)を得て、グラフト成分(a-2)を同一重合機で製造することができる。

【0015】

前記乳化重合法においては、通常の重合開始剤、特に遊離基を発生する重合開始剤が使用される。このような重合開始剤の具体例としては、たとえば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物や、クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどの有機過酸化物などが挙げられる。さらにアゾビスイソブチロニトリルなどの油性開始剤も使用される。これらは単独または2種以上組み合わせ用いられる。

20

【0016】

これら重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート、アスコルビン酸、硫酸第一鉄などの還元剤と組み合わせた通常のレドックス型開始剤として使用してもよい。

【0017】

前記乳化重合に使用される界面活性剤にも特に限定はなく、通常の乳化重合用の界面活性剤であれば使用することができる。例えば、アルキル硫酸ソーダ、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ラウリン酸ソーダなどの陰イオン性界面活性剤やアルキルフェノール類とエチレンオキシドとの反応生成物などの非イオン性界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は単独で用いてもよく、2種類以上併用してもよい。さらに必要に応じて、アルキルアミン塩酸塩などの陽イオン性界面活性剤を使用してもよい。

30

【0018】

このような共重合によって得られる重合体ラテックスから、通常の凝固(例えば、塩を用いた凝固)と洗浄、脱水、乾燥により、または噴霧、凍結乾燥などによる処理によって樹脂分が分離、回収される。

【0019】

本発明で使用する艶消し用架橋アクリル系重合体(B)はアクリル酸アルキルエステル40～90重量%、好ましくは50～85重量%、さらに好ましくは60～80重量%と、メタクリル酸アルキルエステル60～10重量%、好ましくは50～15重量%、さらに好ましくは40～20重量%とを含む単量体及び共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも1種0～10重量%と、該単量体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の該単量体と共重合しうる1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体とを重合せしめてなる少なくとも一層の架橋アクリル酸エステル系重合体(b-1)40～100重量部、好ましくは50～90重量部とメタクリル酸アルキルエステル60重量%以上、好ましくは70重量%以上とアクリル酸アルキルエステル40重量%以下、好ましくは30重量%以下及び共重合可能な他のビニル系単量体の少なくとも1種0～10重量%、好ましくは0～5重量%とを含む少なくとも一層のグラフト成分(b-2)60～0重量部、好ましくは50～10重量部を架橋アクリル酸エステル系重合体(b-1)にグラフト重合せしめてなる重量平均粒子径が0.5～15μm、好ましくは1～10μmである架橋アクリル系重合体である。

40

【0020】

50

架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) のアクリル酸アルキルエステルが 40 重量%未満では耐衝撃性が低下し、90 重量%以上では、折曲白化性や透明性が低下する。この架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) に使用されるアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルはアクリル樹脂 (A) に使用されるものと同様のものが単独または 2 種以上組み合わせて用いられる。

【0021】

架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) に使用される 1 分子あたり 2 個以上の非共役二重結合を多官能性単量体はアクリル樹脂 (A) に使用されるものと同様のものが単独または 2 種以上組み合わせて用いられる。1 分子あたり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体の量が、0.1 重量部未満であると艶消し性が低下し、20 重量部を超え

10

【0022】

架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) の量が 40 重量部未満では、艶消し性が低下して好ましくない。艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) の重量平均粒子径が 0.5 μm 未満では艶消し性が低下し、1.5 μm を超えると、耐衝撃性が低下したり、折曲白化性が低下して好ましくない。

【0023】

架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) にグラフト重合する単量体成分 (b - 2) のメタクリル酸アルキルエステルが 60 重量%未満では、耐溶剤性が低下したり、加工性が低下して好ましくない。架橋アクリル酸エステル系重合体 (b - 1) にグラフト重合する

20

【0024】

艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) の製造方法は特に限定されない。例えば、懸濁重合法、乳化重合法などが挙げられるが、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、これらの単量体と共重合しうる 1 分子当たり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体、更に所望により、エチレン系不飽和単量体を用い、重量平均粒子径を 0.5 ~ 1.5 μm とするため、懸濁重合で製造するのが好ましい。このような共重合によって得られる重合体スラリーから、通常の洗浄、脱水、乾燥等の処理によって分離、回

30

【0025】

アクリル樹脂 (A) と艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) を添加したものである本発明の熱可塑性樹脂組成物 (I) の配合割合はアクリル樹脂 (A) が 100 重量部に対して艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) 0.5 ~ 20 重量部、好ましくは 1 ~ 1.5 重量部、さらに好ましくは 2 ~ 10 重量部を配合したものである。艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) が、0.5 重量部未満では、艶消し性が低下し、20 重量部を超えるとフィルムの加工性が低下したり、フィルムの表面性が低下したり、折曲白化性が低下して好ましくない。

【0026】

本発明の熱可塑性樹脂組成物 (I) は特にフィルムとして有用であり、例えば、通常の溶融押出法であるインフレーション法や T 型ダイス押出法、あるいはカレンダー法などにより、また、溶液キャスト法などにより、高延伸加工性が良好で、耐衝撃性、透明性、耐候性、耐溶剤性、折曲白化性に優れ、印刷抜けの改良されたフィルムが得られる。フィルムの厚みは 10 ~ 300 μm が適当であり、1.5 ~ 200 μm の厚みが好ましい。

40

【0027】

本発明の樹脂組成物には、着色のための無機系または有機系の顔料、染料、熱や光に対する安定性を増すための抗酸化剤、紫外線吸収剤、光安定剤などを 1 種又は 2 種以上組み合わせて添加してもよい。

【0028】

50

本発明は、熱可塑性樹脂組成物（I）をフィルム成形する際、例えば、高延伸加工を施す際、フィルム温度が熱可塑性樹脂組成物（I）がTg以上である間に片面をTg以上、好ましくはTg + 10 以上のロールともう一方の面をTg以下、好ましくはTg - 10 のロールという、温度の異なるロールでフィルム両面に同時に接触して成形することを特徴とする。片方のロールの温度がTg未満では、凸部を平滑にする効果が不十分で好ましくなく、もう片方のロールの温度がTgを超えると、フィルム表面の艶消しレベルが低下するので好ましくない。上記ロールで押さえつけるときのフィルムの温度は、Tg以上、好ましくはTg + 10 以上、さらに好ましくはTg + 20 以上、最も好ましくはTg + 30 以上であり、フィルムの温度がTg未満では、表面の凸部を平滑にする効果が不十分で好ましくない。あまり高温では、熱による影響が大きくなり過ぎるため約Tg + 100 以下が好ましい。ロールの材質は金属、ゴム等、特に限定されない。

10

【0029】

フィルム表面の凸部を減少させ印刷抜けの発生を極力防止するには、フィッシュアイ等のごときフィルム表面の凸部を、例えば、5個/m²以下、好ましくは3個/m²以下、更に好ましくは2個/m²以下、最も好ましくは1個/m²以下にするのが望まれる。フィルム片面にグラビア印刷を施し、幅が1mで長さが約10mのフィルムについて目視で検査し、その印刷抜け個数を1m²あたりに換算した。単位は個/m²。

【0030】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。

20

尚、以下の記載において、「部」又は「%」は、特に断らない限り、それぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

【0031】

実施例及び比較例中の測定、評価は次の条件及び方法を用いて行った。

(1) ガラス転移温度（Tg）

セイコー電子の走査型熱量計（DSC）を用いて、JIS K 7121 に準拠して測定した。

(2) メルトインデックス

230 で荷重5kgで測定した。単位はg/10min.である。

30

(3) 耐衝撃性

50µmの厚みのフィルムをポリカーボネート製板（0.8mm厚）にラミネートし、デュポン衝撃でJIS K 7211 に準拠し、半数破壊高さ×錘の重量からエネルギーを測定した。-20 で行い、単位はJ（ジュール）である。

(4) 光沢

日本電色工業株式会社製のグロスメーター（GLOSS METER）を用いて、低温ロール側の面の60度反射率をJIS Z 8741 に準拠して測定した。23 で測定し、単位は%である。

【0032】

200 で一分間加熱後の反射率（光沢値）：100mm×100mmのサンプルフィルムを作成し、周囲をアルミ枠で固定し、200 オープン内で60秒保持したあと、23 まで徐冷し、上記グロスメーターにより、JIS Z 8741 に準拠して光沢値（%）を測定した。

40

(5) 耐溶剤性

厚み50µmのフィルムを幅10mm、長さ100mmの短冊状に切り取り、3.2gの錘を吊して、トルエン中に浸漬し、フィルムが切れる時間を測定した。単位は秒である。

(6) 折曲白化性

厚み50µmのフィルムを180度折り曲げ、次の基準により評価した。

【0033】

；折り曲げた部分が白化しない。

50

【 0 0 3 4 】

; 折り曲げた部分がわずかに白化する。

【 0 0 3 5 】

× ; 折り曲げた部分が白化する。

(7) 加工性

Tダイ押出成型法にて、50 μmのフィルムを押し出して、次の基準により評価した。

【 0 0 3 6 】

; フィルム切れがなく、厚みが均一で安定に押し出すことができる。

【 0 0 3 7 】

; フィルム切れがなく、厚みがやや付近何時で安定に押し出すことができない。

10

【 0 0 3 8 】

× ; フィルム切れがあり、押し出しが不安定である。

(8) 印刷抜け

フィルム鏡面側にグラビア印刷を施し、幅が1mで長さが約10mのフィルムについて目視で検査し、その印刷抜け個数を1m²あたりに換算した。単位は個/m²。

(9) フィルム鏡面側にグラビア印刷を施し、印刷インク乗りを幅が1mで長さが1mのフィルムについて次の基準により目視で評価した。

【 0 0 3 9 】

; 印刷が鮮明である。

【 0 0 4 0 】

; 印刷がやや不鮮明である。

20

【 0 0 4 1 】

× ; 印刷が不鮮明である。

(1 0) 表面性

フィルムを肉眼で次の基準により評価した。

【 0 0 4 2 】

; 焼け、異物がほとんど観察されない。

【 0 0 4 3 】

; 焼け、異物がわずかに観察される。

【 0 0 4 4 】

× ; 焼け、異物のいずれかが観察され、表面が不均一である。

また、以下の記載による略号は、それぞれ下記の物質を表す。

O S A ; ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム

B A ; アクリル酸ブチル

M M A ; メタクリル酸メチル

S T ; スチレン

C H P ; クメンハイドロパーオキシド

A M A ; メタクリル酸アリル

t D M ; ターシャリドデシルメルカプタン

B D M A ; 1, 4 - ブチレングリコールジメタクリレート

B P O ; 過酸化ベンゾイル

(1) アクリル樹脂 (A) の製造 イ - 1 ~ 4

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、モノマー供給管、還流冷却器を備えた8リットル重合機に以下の物質

水 2 0 0 部

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0 . 1 5 部

硫酸第一鉄・2水塩 0 . 0 0 1 5 部

エチレンジアミン四酢酸 - 2 - ナトリウム 0 . 0 0 6 部

と表1に示したO S Aを仕込み、器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素のない状態とした後、内温を60 にし、表1に示す混合物(1)を15部/時間の割合で連続的

50

に添加し、重合させた。添加終了後更に1時間重合を継続し、重合転化率を98%以上にし、弾性重合体(a-1)を得た。

【0045】

次に、弾性重合体(a-1)の存在下、表1に示す混合物(2)を10部/時間の割合で連続的に添加して重合させ、更に、1時間重合を継続し、重合転化率を98%以上にして、アクリル樹脂(A)の重合を終了させ、ラテックスを得た。

【0046】

前記ラテックスを塩化カルシウムで塩析し、水洗、乾燥を行い、アクリル樹脂(A)の乾燥粉末を得た。

【0047】

【表1】

【表1】

	イ-1	イ-2	イ-3	イ-4
OSA (部)	0.25	0.05	0.005	0.001
	30	35	15	4
混合物 (1) (a-1)	MMA (%) B A (%) AMA (部) CHP (部)	5 95 0.30 0.03	20 80 0.05 0.02	70 30 0.001 0.005
	(部)			
混合物 (2) (a-2) (a-1) → (A)	MMA (%) B A (%) tDM (部) CHP (部)	65 85 15 0.15 0.35	85 30 70 -	96 60 40 0.25 0.22
	(部)			
弾性共重合体 (a-1) の 重量平均粒子径 (nm)	85	300	600	120

10

20

30

40

(2) 艶消し用架橋アクリル系重合体(B)の製造 口-1~5
 攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、モノマー供給管、還流冷却器を備えた8リットル重合機に以下の物質

50

水	200部
ラウリル硫酸ナトリウム	0.05部
ポリアクリル酸ナトリウム	0.55部
硫酸ソーダ	1.6部

を仕込み、器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素のない状態とした後、内温を60にし、表2に示す混合物(1)を仕込み、重合させ、重合転化率を98%以上にし、架橋アクリル酸エステル系重合体(b-1)を得た。

【0048】

次に架橋アクリル酸エステル系重合体(b-1)の存在下、表2に示す混合物(2)を15部/時間の割合で連続的に添加して重合させ、添加終了後、更に、重合を継続し、重合転化率を98%以上にし、艶消し用架橋アクリル系重合体(B)のスラリーを得た。

10

【0049】

前記スラリーを水洗、脱水、乾燥を行い、艶消し用架橋アクリル系重合体(B)の乾燥粉末を得た。

【0050】

【表2】

【表2】

	ロ-1	ロ-2	ロ-3	ロ-4	ロ-5
混合物 (1) (b-1)	(部)	60	100	30	65
	MMA (%)	30	15	5	9
	B A (%)	70	85	95	91
	BDMA (部)	0.70	2.00	0.55	0.05
	BPO (部)	0.02	0.04	0.01	0.04
混合物 (2) (b-2) (b-1) → (B)	(部)	40	15	70	35
	MMA (%)	90	95	70	55
	B A (%)	10	5	30	45
	BPO (部)	0.03	0.02	0.05	0.03
アクリル酸グラフト共重合体 (B) の 重量平均粒子径 (μm)	5	3	6	8	20

(3) 熱可塑性樹脂組成物 (I) の製造 実施例八 - 1 ~ 8、比較例八 - 9 ~ 11
表3に示すアクリル樹脂 (A) と艶消し用架橋アクリル系重合体 (B) をヘンシェルミキ
サーで混合した。この混合物をペント式押出機で190 設定で押し出し、ペレット化し

10

20

30

40

50

、前記した物性、特性の測定、評価に供した。尚、ペレット中の残存モノマーは500 ppm以下であった。該ペレットをT型ダイス付き押出機で、表3に示すシート温度及びロール温度フィルムに成形し、前記した物性、特性の測定、評価に供した。

【0051】

【表3】

表 3 から明らかなように、実施例で代表される本発明のアクリル系艶消し熱可塑性樹脂フィルムは、折曲白化性、耐衝撃性、耐溶剤性に優れ、フィッシュアイ等のごときフィルム表面の凸部を減少させることにより表面性に優れ、印刷抜けを起こさない。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 3 5 5 1 1 (J P , A)
特開昭 5 5 - 0 1 4 2 6 2 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 0 0 6 7 6 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 6 3 6 1 4 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 8 5 6 5 3 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 4 8 0 3 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 8 1 8 0 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B29C 47/00-47/96

C08L 33/08