

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4851045号
(P4851045)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年10月28日(2011.10.28)

(51) Int.Cl.	F 1
C08F 220/12	(2006.01) C08F 220/12
B32B 27/30	(2006.01) B32B 27/30 A
C08F 220/28	(2006.01) C08F 220/28
C08J 5/18	(2006.01) C08J 5/18 C E R
C08L 101/00	(2006.01) C08J 5/18 C E Z

請求項の数 6 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-102488 (P2002-102488)	(73) 特許権者	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22) 出願日	平成14年4月4日(2002.4.4)	(74) 代理人	100123788 弁理士 宮崎 昭夫
(65) 公開番号	特開2003-292544 (P2003-292544A)	(74) 代理人	100106138 弁理士 石橋 政幸
(43) 公開日	平成15年10月15日(2003.10.15)	(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
審査請求日	平成17年3月31日(2005.3.31)	(72) 発明者	北池 幸雄 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
審判番号	不服2008-12461 (P2008-12461/J1)	(72) 発明者	藤井 秀幸 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
審判請求日	平成20年5月15日(2008.5.15)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水酸基含有アクリル系重合体、熱可塑性樹脂組成物、熱可塑性樹脂フィルム、積層体、建築材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル1～20質量部、炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル79～99質量部およびアクリル酸アルキルエステル10質量部未満を含む合計100質量部の単量体組成物を重合して得られ、ガラス転移温度が93～120である水酸基含有アクリル系重合体。

【請求項 2】

アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂またはASA樹脂からなる熱可塑性樹脂(I) [但し、下記水酸基含有アクリル系重合体(II)、および、メタクリル酸メチル50～100質量部と、これと共に重合可能な他のビニル単量体を必要に応じて50質量部以下とを含む合計100質量部の単量体組成物を重合して得られ、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25で測定)が0.2L/gを超える熱可塑性重合体(C)は除く。]100質量部と、

炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル1～20質量部、炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル79～99質量部およびアクリル酸アルキルエステル10質量部未満を含む合計100質量部の単量体組成物を重合して得られ、ガラス転移温度が93～120である水酸基含有アクリル系重合体(II)1～40質量部と

を含む熱可塑性樹脂組成物。

10

20

【請求項 3】

熱可塑性樹脂(I) 100質量部に対し、

メタクリル酸メチル50～100質量部と、これと共に重合可能な他のビニル単量体を必要に応じて50質量部以下とを含む合計100質量部の単量体組成物を重合して得られ、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25で測定)が0.2L/gを超える熱可塑性重合体(C) 0.1～20質量部を更に含む請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項2または3に記載の熱可塑性樹脂組成物を含む熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項 5】

請求項4記載の熱可塑性樹脂フィルムが積層されて成る積層体。

10

【請求項 6】

請求項4記載の熱可塑性樹脂フィルムが積層されて成る建築材料。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は艶消し剤に関し、基材の表面加飾等に有用で良好な艶消し外観を有する耐水白化性に優れた熱可塑性樹脂組成物および熱可塑性樹脂フィルムに関し、特にアクリル樹脂フィルム及びこのフィルムを表面に有する積層体に関する。

【0002】

20

【従来の技術】

熱可塑性樹脂層を各種基材表面に積層した積層体は積層する熱可塑性樹脂の特長を基材表面に付与させることにより、様々な機能を有する工業用部材として利用されている。

【0003】

特に、アクリル樹脂フィルムは優れた耐候性、透明性、および加工性を生かし、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂など樹脂基材や、金属、木材、布等の表面に貼り合わせることで、基材の保護、意匠性付与に応用されている。

【0004】

アクリル樹脂フィルムを表面に貼り合わせた積層体の屋内用途としては、家電の筐体、壁紙、化粧板、自動車の内装材などがある。また、屋外用途としてカーポート、ベランダ等の屋根、玄関ドア、窓枠、看板などの外装建築材がある。

30

【0005】

一方、基材に積層する熱可塑性樹脂層に艶消し性を付与させ、高級感、落ち着き感の発現あるいは金属調への加飾を実施することが、特に壁紙、玄関ドア、窓枠などの建材、車輌内装部品などの用途で求められている。

【0006】

また、熱可塑性樹脂層を積層した積層体を玄関ドア、樹脂サッシ、窓枠、外壁材等の屋外用途に用いる場合、降雨に対する外観変化が小さいことが必要であり、特に積層体表面に水が付着した状態で、直射日光を受け積層体表面の温度が上昇した時に、発生する白化が少ないことが重要となる。

40

【0007】

上述の耐水白化性としては特に積層体表面の熱可塑性樹脂層に残留する積層時の引っ張り応力あるいは積層体を曲げ加工、延伸加工した際に残留する引っ張り応力等と、水付着時に直射日光を受け上昇する積層体表面の温度を考慮すると、0.02MPaの引っ張り応力下で100の水に曝露した際の耐水白化性が重要となる。

【0008】

この様な引っ張り応力下での耐水白化試験を実施した際、熱可塑性樹脂層の白度の変化が25% (LabW)以下の場合は、これを積層した積層体を例えば外壁材、樹脂サッシ等の屋外建材に使用することができる。

50

【 0 0 0 9 】

一方、従来技術としては特開平7-238202号公報に、艶消し性に優れたアクリル樹脂組成物とフィルムを用いた積層体が開示されている。

【 0 0 1 0 】

特開平9-235440号公報には、耐水白化性が改良された艶消し性を有するアクリル樹脂フィルムとフィルムを用いた積層体が開示されている。

【 0 0 1 1 】

特開平11-335511号公報には、折り曲げ白化、耐衝撃性、耐溶剤性、耐可塑剤移行性、加工性に優れた艶消しアクリル樹脂フィルムが開示されている。

【 0 0 1 2 】

特開平11-80487号公報には、加工性良好なアクリル樹脂フィルムが開示されている。

10

【 0 0 1 3 】

特開平7-316374号公報、特開平7-316389号公報には、艶消し性に優れた熱可塑性樹脂組成物が開示されている。

【 0 0 1 4 】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、特開平7-316374号公報、特開平7-316389号公報、特開平7-238202号公報には、熱可塑性樹脂組成物およびアクリル樹脂の耐水白化性に関して詳細には記載されていない。更に、これらの公報に記載の熱可塑性樹脂組成物の中には、アクリル樹脂をフィルム状に製造し、引っ張り応力下での耐水白化試験を行ったところ、試験前後の白度差が25% (L a b W) を大きく超えるものがあった。この様に引っ張り応力下での耐水白化性に劣る樹脂組成物は、これを積層した積層体を、例えばドア材、窓枠材、外壁材、雨戸などの外装、準外装用途の被覆材に用いる事が困難であり、工業的利用価値が低かった。

20

【 0 0 1 5 】

また、着色された熱可塑性樹脂組成物を用いた場合、試験後のサンプルによっては白色に変色するものがあった。すなわち、着色された熱可塑性樹脂組成物についても、艶消し性は優れているものの、耐水白化性が不十分なため、例えばドア材、窓枠材、外壁材、雨戸などの外装、準外装用途の被覆材に用いる事が困難であり、工業的利用価値が低かった。

30

【 0 0 1 6 】

特開平9-235440号公報のアクリル樹脂フィルムは耐水白化性に関しては良好であるものの、艶消し性が不十分な場合があった。すなわち、この様なアクリル樹脂フィルムは、耐水白化性は優れているため外装、準外装用途の被覆材に用いることができるものの、成形品に加工した際の艶消し性が不足するために、高級感に欠け、工業的利用価値が低かった。

【 0 0 1 7 】

特開平11-335511号公報には、艶消しアクリル樹脂フィルムの耐水白化性に関して詳細には記載されていない。また、艶消し性が不十分な場合があり、成形品に加工した際の高級感に欠けるため工業的利用価値が低いことがあった。

40

【 0 0 1 8 】

特開平11-80487号公報にある加工性良好なアクリル樹脂フィルムについて、艶消し性と耐水白化性に関して考慮されているものの、耐水白化性に優れるフィルムは艶消し性が劣る場合があり、逆に艶消し性に優れるフィルムは耐水白化性が劣る場合があり、両方の性能が高度にバランスされたアクリル樹脂フィルムを得ることが困難な場合があった。この結果、ドア材、窓枠材、外壁材、雨戸などの外装、準外装用途の被覆材に用いた場合、耐水白化性と成形後の艶消し性を両立することができず、工業的利用価値が低かった。

【 0 0 1 9 】

以上の様な状況に鑑み、良好な艶消し外観を有し、かつ屋外用途に適用可能な耐水白化

50

性を有する熱可塑性樹脂組成物を実現できる艶消し剤として有用な水酸基含有アクリル系重合体、この様な艶消し剤としての水酸基含有アクリル系重合体が配合された熱可塑性樹脂組成物、熱可塑性樹脂フィルム、このフィルムが積層されて成る積層体および建築材料を提供することを本発明の目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の種類および量の単量体から重合され、特定のガラス転移温度を有する水酸基含有アクリル系重合体を艶消し剤として含む熱可塑性樹脂組成物が、艶消し性のみならず、非常に良好な耐水白化性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0021】

即ち本発明によれば、炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル1～20質量部、炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル79～99質量部およびアクリル酸アルキルエステル10質量部未満を含む合計100質量部の単量体組成物を重合して得られ、ガラス転移温度が93～120である水酸基含有アクリル系重合体が提供される。

【0022】

また、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂またはASA樹脂からなる熱可塑性樹脂(I)〔但し、下記水酸基含有アクリル系重合体(II)、および、メタクリル酸メチル50～100質量部と、これと共に重合可能な他のビニル単量体を必要に応じて50質量部以下とを含む合計100質量部の単量体組成物を重合して得られ、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25で測定)が0.2L/gを超える熱可塑性重合体(C)は除く。〕100質量部と、

20

炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル1～20質量部、炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル79～99質量部およびアクリル酸アルキルエステル10質量部未満を含む合計100質量部の単量体組成物を重合して得られ、ガラス転移温度が93～120である水酸基含有アクリル系重合体(II)1～40質量部と

を含む熱可塑性樹脂組成物(III)が提供される。

れる。

30

【0023】

この熱可塑性樹脂組成物(III)は熱可塑性樹脂フィルム用に好適であり、この熱可塑性樹脂フィルムを積層して積層体を作製でき、この積層体は建築材料として好適である。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0025】

水酸基含有アクリル系重合体(II)に用いる炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。中でも、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。

40

【0026】

これらの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの使用量は、十分な艶消し効果を実現するため、1質量部以上とされ、5質量部以上が好ましく、10質量部以上が更に好ましい。一方、十分な耐水白化性を実現するために、20質量部以下である。

【0027】

水酸基含有アクリル系重合体(II)に用いる炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルとしては、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等の低級メタクリル酸アルキルエステルが好ましく、中でもメタク

50

リル酸メチルが最適である。また、これらのメタクリル酸アルキルエステルの使用量は、79質量部以上であり、一方、99質量部以下とされ、95質量部以下がより好ましい。

【0028】

更に、水酸基含有アクリル系重合体(II)の単量体として、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルを併用することが好ましい。具体的には、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-エチルヘキシル等の低級アクリル酸アルキルエステルが好適である。これらのアクリル酸アルキルエステルを用いることにより、フィルムの耐熱分解性が向上する。

【0029】

アクリル酸アルキルエステルの使用量は、耐水白化性を良好なものとするために、単量体組成物100質量部に対し10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましく、2質量部以下が更に好ましい。また、熱分解性の観点から、0.1質量部以上が好ましい。

10

【0030】

更に、水酸基含有アクリル系重合体(II)の単量体組成物に、上記の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルと共に重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種を加えることもできる。

【0031】

具体的には、スチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル等のシアノ化ビニル系単量体、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。特に、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドを用いると、水酸基含有アクリル系重合体(II)のガラス転移温度を高めることができるので、耐水白化性が更に良好となる。これらの共重合可能な他のビニル単量体の使用量は、単量体組成物100質量部に対し50質量部以下の範囲とする。

20

【0032】

水酸基含有アクリル系重合体(II)のガラス転移温度は、93~120であることが必要である。特に、耐水白化性の観点からガラス転移温度は93以上であることが必要である。

【0033】

また、水酸基含有アクリル系重合体(II)の分子量の指標として固有粘度は、艶消し発現性および外観の点から、0.05L/g以上が好ましく、0.06L/g以上がより好ましく、一方、0.3L/g以下が好ましく、0.15L/g以下がより好ましい。

30

【0034】

分子量の調節のためには、メルカプタン等の重合調節剤を用いることが好ましい。メルカプタンとしては、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、t-ドデシルメルカプタン等を使用できる。ただし、これらのものに限定されず、従来から知られる各種のメルカプタンを使用できる。

【0035】

水酸基含有アクリル系重合体(II)の製造方法は、特に限定されないが、懸濁重合、乳化重合等が好ましい。懸濁重合の開始剤としては、従来から知られる各種のものが使用でき、具体的には、有機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。また、懸濁安定剤としては、従来から知られる各種のものが使用でき、具体的には、有機コロイド性高分子物質、無機コロイド性高分子物質、無機微粒子、およびこれらと界面活性剤との組み合わせ等が挙げられる。懸濁重合は、通常、懸濁安定剤の存在下にモノマー類を重合開始剤と共に水性懸濁して行う。それ以外にも、モノマーに可溶な重合物をモノマーに溶かし込んで使用し、懸濁重合を行うこともできる。

40

【0036】

以上の様にして作製される水酸基含有アクリル系重合体(II)は熱可塑性樹脂、特にアクリル樹脂の艶消し剤として好適であり、良好な艶消し外観と同時に屋外用途に適用可能な耐水白化性を実現でき、特に良好なアクリル樹脂フィルムを実現できる。

50

【0037】

水酸基含有アクリル系重合体(II)を艶消し剤として、熱可塑性樹脂(I)に配合する場合、熱可塑性樹脂(I)100質量部に対する配合量は、1~40質量部である。1質量部以上の添加量で十分な艶消し効果が発現する。さらに、良好な艶消し性を得るために5質量部以上添加することが好ましい。また、良好な耐水白化性を得るために40質量部以下の使用が必要で、好ましくは20質量部、更に好ましくは10質量部以下の使用が好ましい。

【0038】

熱可塑性樹脂(I)としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂またはASA樹脂を用いる。¹⁰中でもアクリル樹脂が、良好な艶消し外観と耐水白化性とを工業的に利用する上で好ましい。

【0039】

アクリル樹脂としては、各種のアクリル樹脂を用いることができる。ただし、製膜性の観点から、以下に述べるアクリル樹脂組成物(A)、又は以下に述べる多層構造重合体を含むアクリル樹脂組成物(B)を用いることが好ましい。

【0040】

まず、アクリル樹脂組成物(A)について説明する。アクリル樹脂組成物(A)は、ゴム含有重合体(A-1)5.5~99.9質量部と、メタクリル酸アルキルエステルを主成分として得た熱可塑性重合体(A-2)0.1~94.5質量部と[成分(A-1)および成分(A-2)の合計100質量部]を含む樹脂組成物である。²⁰

【0041】

アクリル樹脂組成物(A)に用いるゴム含有重合体(A-1)は、アクリル酸アルキルエステルを主成分として得た1層または2層以上の構造を有する内層としての弹性共重合体(a-1)の存在下に、メタクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体をグラフト重合して1層または2層以上の構造を有する外層としての硬質重合体(a-2)を形成して成る、2層以上の多層構造を有するゴム含有重合体である。

【0042】

弹性共重合体(a-1)に用いるアクリル酸アルキルエステルとしては、従来より知られる各種のアクリル酸アルキルエステルが挙げられる。特に、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等が好ましい。このアクリル酸アルキルエステルは、弹性共重合体(a-1)を構成する単量体のうちの主成分として用いられるものである。具体的には、アクリル酸アルキルエステルの使用量は、全単量体中35~99.9質量%が好ましい。この使用量が35質量%以上であれば、フィルムの成形性が良好となる。更に好ましい使用量は50質量%以上である。これら使用量の各範囲は、弹性共重合体(a-1)が2層以上の構造を有する場合は、弹性共重合体(a-1)の全体としてのアクリル酸アルキルエステルの使用量を示すものである。例えば、弹性共重合体(a-1)をハード芯構造にする場合、1層目(芯部)のアクリル酸アルキルエステルの使用量を35質量%未満とすることができる。

【0043】

弹性共重合体(a-1)を構成する単量体として、アクリル酸アルキルエステルと共に、これと共に重合可能な他のビニル単量体を使用することもできる。他のビニル単量体を使用する場合、その使用量は、全単量体中64.9質量%以下が好ましい。他のビニル単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル、スチレン、アクリロニトリルなどが好ましい。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。⁴⁰

【0044】

弹性共重合体(a-1)を構成する単量体の一部として、架橋性単量体を用いることが好ましい。架橋性単量体としては、例えば、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ブタンジオール、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジ⁵⁰

アリル、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルシンナメート等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。架橋性单量体の使用量は、全单量体中0.1~10質量%が好ましい。

【0045】

ゴム含有重合体(A-1)は、以上説明した弾性共重合体(a-1)の存在下に、メタクリル酸アルキルエステルを主成分とする单量体をグラフト重合して硬質重合体(a-2)を形成して成る2層以上の多層構造のゴム含有重合体である。すなわち、弾性共重合体(a-1)が内層を構成し、硬質重合体(a-2)が外層を構成する。

【0046】

硬質重合体(a-2)を得るためにグラフト重合では、メタクリル酸アルキルエステルを主成分として用いる。具体的には、メタクリル酸アルキルエステルの使用量は、グラフト重合に用いる全单量体中50質量%以上が好ましい。メタクリル酸アルキルエステルとしては、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、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。

10

【0047】

硬質重合体(a-2)を得るためにグラフト重合に用いる单量体として、メタクリル酸アルキルエステル共に、これと共重合可能な他のビニル单量体を使用することもできる。他のビニル单量体を使用する場合、その使用量は、全单量体中50質量%以下が好ましい。他のビニル单量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル、スチレン、アクリロニトリルなどが好ましい。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

20

【0048】

これら各单量体を、弾性共重合体(a-1)の存在下に1段以上でグラフト重合することにより、外層である硬質重合体(a-2)を形成して、ゴム含有重合体(A-1)が得られる。ゴム含有重合体(A-1)中の硬質重合体(a-2)の量は、弾性共重合体(a-1)100質量部に対して、10質量部以上が好ましく、20質量部以上がより好ましく、一方、400質量部以下が好ましく、200質量部以下がより好ましい。

【0049】

ゴム含有重合体(A-1)の粒子径は、0.01μm以上が好ましく、0.08μm以上がより好ましく、一方、0.5μm以下が好ましく、0.3μm以下がより好ましい。特に製膜性の観点では、その粒子径は、0.08μm以上が好ましい。

30

【0050】

ゴム含有重合体(A-1)の製造法、すなわち弾性共重合体(a-1)を形成する為の重合法、および硬質重合体(a-2)を形成するための重合法としては、例えば、従来より知られる乳化重合法を用いることができる。重合温度は、使用する重合開始剤の種類や量によって最適値が異なるが、通常は40以上が好ましく、60以上がより好ましく、一方、95以下が好ましく、120以下がより好ましい。

【0051】

重合開始剤としては、従来より知られる各種のものを使用できる。重合開始剤は、水相、单量体相のいずれか片方、または双方に添加すればよい。

40

【0052】

乳化重合に使用する乳化剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤が挙げられるが、特にアニオン系界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としては、例えば、オレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム等のカルボン酸塩系界面活性剤；ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩系界面活性剤；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム等のリン酸エステル塩系界面活性剤などが挙げられる。

50

【0053】

乳化重合によって得たポリマーラテックスは、例えば、目開きが $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下のフィルターで濾過し、その後、酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法等公知の凝固法により凝固させればよい。酸凝固法には、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有機酸を使用できる。塩凝固法には、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム等の無機塩、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の有機塩を使用できる。凝固させた重合体を、更に、洗浄、脱水、乾燥する等して、ゴム含有重合体(A-1)が得られる。

【0054】

アクリル樹脂組成物(A)に用いる熱可塑性重合体(A-2)は、メタクリル酸アルキルエステルを主成分として得られる重合体であり、従来より知られる各種のものを用いることができる。

【0055】

熱可塑性重合体(A-2)としては、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル50~99.9質量部と、アクリル酸アルキルエステル0.1~50質量部と、およびこれらと共に重合可能な他のビニル単量体を必要に応じて49.9質量部以下の合計100質量部を重合して得たものであり、還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.1L/g以下である重合体であることが、製膜性の観点から好ましい。

【0056】

より詳細には、還元粘度が0.1L/g以下であることが、フィルム原料樹脂の溶融時に適度の伸びが生じ、製膜性が良好となるので好ましい。また、その還元粘度は0.05L/g以上であることが、フィルムが脆くならないため、フィルム製膜時および印刷時にフィルム切れを起こし難くなる点で好ましい。

【0057】

熱可塑性重合体(A-2)を得るために用いるメタクリル酸アルキルエステルとしては、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等が好ましく、なかでもメタクリル酸メチルが好ましい。

【0058】

また、アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等が好ましく、なかでもアクリル酸メチルが好ましい。

【0059】

更に、他のビニル単量体としては、スチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシリルマレイミド等が挙げられる。

【0060】

熱可塑性重合体(A-2)の製造方法は、特に限定されず、例えば、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等の各種重合法を用いることができる。重合時に、連鎖移動剤、その他の重合助剤等を使用してもよい。連鎖移動剤は各種のものが使用できるが、特にメルカプタン類が好ましい。

【0061】

次に、アクリル樹脂組成物(B)について説明する。アクリル樹脂組成物(B)は、以下に示す最内層重合体(B-a)、以下に示す架橋弾性重合体(B-b)ならびに以下に示す最外層重合体(B-c)を基本構造として有し、さらに、架橋弾性重合体(B-b)から成る層と最外層重合体(B-c)から成る層の間に、以下に示す中間層(B-d)を少なくとも一層有し、アクリル酸アルキルエステルの含有比率が、架橋弾性重合体(B-b)、中間層(B-d)、最外層重合体(B-c)の順で単調減少している多層構造重合体を主成分としてなる樹脂組成物である。

【0062】

アクリル樹脂組成物(B)に用いる最内層重合体(B-a)は、炭素数1~8のアルキル

10

20

30

40

50

基を有するアクリル酸アルキルエステル又は炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル(B-a1)80～100質量部と、共重合可能な二重結合を有する他の単量体(B-a2)を必要に応じて20質量部以下と、多官能性単量体(B-a3)を必要に応じて10質量部以下とを含む合計100質量部に対し、グラフト交叉剤0.1～5質量部を添加した単量体組成物を重合して得られる重合体である。

【0063】

最内層重合体(B-a)に用いる(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B-a1)のうち、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルとしては、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-オクチル等が好ましく、特に、Tgの低いアクリル酸アルキルエステルが好ましい。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。10

【0064】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B-a1)のうち、炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、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が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

【0065】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B-a1)は、その後、多段階に統一して用いる場合が最も好ましいが、得ようとする最終品の目的によっては、2種以上の単量体を混合したり、他種の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを用いることもできる。20

【0066】

共重合可能な2重結合を有する他の単量体(B-a2)としては、例えば、アクリル酸高級アルキルエステル、アクリル酸低級アルコキシエステル、アクリル酸シアノエチルエステル、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体が好ましい。また、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等も使用できる。

【0067】

多官能性単量体(B-a3)としては、例えば、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,4-ブチレングリコール、ジメタクリル酸プロピレングリコール等のジメタクリル酸アルキレングリコールエステルが好ましい。また、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン、ジアクリル酸アルキレングリコールエステル等も使用可能である。これらの単量体は、通常、それが含まれる層自体を橋架けするのに有效地に働き、他層との層間の結合には作用しない。また、多官能性単量体(B-a3)が全く使用されなくても、グラフト交叉剤が存在する限りかなり安定な多層構造体が得られる。例えば、熱間強度等が厳しく要求される場合などは、多官能性単量体(B-a3)をその目的に応じて任意に使用すればよい。30

【0068】

上述のグラフト交叉剤としては、例えば、共重合性の、-不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリルまたはクロチルエステルが挙げられる。このうち、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等のアリルエステルが好ましく、特にメタクリル酸アリルが優れた効果を有する。また、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も使用できる。このようなグラフト交叉剤は、主としてそのエステルの共役不飽和結合が、アリル基、メタリル基またはクロチル基よりもはるかに早く反応し、化学的に結合する。そして、遅く反応するアリル基、メタリル基またはクロチル基の実質上かなりの部分は、次層重合体の重合中に有效地に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。40

【0069】

グラフト交叉剤の使用量は極めて重要であり、成分(B-a1)～(B-a3)の合計量100質量部に対して、0.1～5質量部の範囲内で添加する。この添加量が0.1質量部以上であれば、グラフト結合の有効量が多くなる。また5質量部以下であれば、2段目50

に重合形成される架橋弾性重合体（B - b）との反応量が適度に抑えられ、2層弾性体構造からなる2層架橋ゴム弾性体の弾性低下を防止できる。その添加量は、さらに0.5質量部以上が好ましく、2質量部以下が好ましい。

【0070】

アクリル樹脂組成物（B）中の最内層重合体（B - a）の含有量は、5質量%以上が好ましく、一方、35質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。また、架橋弾性重合体（B - b）の含有量よりも低いことが好ましい。

【0071】

アクリル樹脂組成物（B）に用いる架橋弾性重合体（B - b）は、多層構造重合体にゴム弾性を与える主要な成分であり、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル（B - b 1）80～100質量部と、共重合可能な二重結合を有する他の単量体（B - b 2）を必要に応じて20質量部以下と、多官能性単量体（B - b 3）を必要に応じて10質量部以下とを含む合計100質量部に対し、グラフト交叉剤0.1～5質量部を添加した単量体組成物を重合して得られる重合体（B - b）である。10

【0072】

架橋弾性体（B - b）に用いる成分（B - b 1）～（B - b 3）およびグラフト交叉剤等の具体例としては、前述した最内層重合体（B - a）で説明した各成分（B - a 1）～（B - a 3）およびグラフト交叉剤と同様のものを使用できる。

【0073】

アクリル樹脂組成物（B）中の架橋弾性重合体（B - b）の含有量は、10～45質量%が好ましい。また、最内層重合体（B - a）の含有量よりも高いことが好ましい。20

【0074】

アクリル樹脂組成物（B）に用いる最外層重合体（B - c）は、アクリル樹脂に製膜性、成形性を分配するのに有効な成分であり、炭素数1～4のメタクリル酸アルキルエステル（B - c 1）51～100質量部と、共重合可能な二重結合を有する他の単量体（B - c 2）を必要に応じて49質量部以下とを含む単量体を重合して得られ、ガラス転移温度が60以上が好ましい。

【0075】

最外層重合体（B - c）に用いるメタクリル酸アルキルエステル（B - c 1）および他の単量体（B - c 2）としては、最内層重合体（B - a）に用いるメタクリル酸アルキルエステル（B - a 1）および他の単量体（B - a 2）の例として挙げたものと同等のものを使用できる。30

【0076】

アクリル樹脂組成物（B）中の最外層重合体（B - c）の含有量は、10～80質量%が好ましい。

【0077】

アクリル樹脂組成物（B）に用いる中間層（B - d）は、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル（B - d 1）10～90質量部と、炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル（B - d 2）90～10質量部と、共重合可能な二重結合を有する単量体（B - d 3）を必要に応じて20質量部以下と、多官能性単量体（B - d 4）を必要に応じて10質量部以下とを含む合計100質量部に対して、グラフト交叉剤0.1～5質量部を添加した単量体組成物を重合して得られる重合体からなる層であり、アクリル酸アルキルエステル量が架橋弾性重合体（B - b）から最外層（B - c）に向かって単調減少する層である。40

【0078】

中間層（B - d）に用いる各成分（B - d 1）～（B - d 4）およびグラフト交叉剤としては、最内層重合体（B - a）に用いる各成分（B - a 1）～（B - a 3）およびグラフト交叉剤の例として挙げたものと同等のものを挙げることができる。また、中間層（B - d）におけるアクリル酸アルキルエステルの含有比率（モノマー構成比率）は、架橋弾性重合体（B - b）のアクリル酸アルキルエステルの含有比率よりも低く設定し、最外層（50

B - c) のアクリル酸アルキルエステルの含有比率よりも高く設定する。

【 0 0 7 9 】

アクリル樹脂組成物 (B) 中の中間層 (B - d) の含有量は、 5 ~ 35 質量 % が好ましい。この含有量が 5 質量 % 以上であれば中間層としての機能を有効に発現し、また 35 質量 % 以下であれば最終重合体のバランスが良好になる。

【 0 0 8 0 】

アクリル樹脂組成物 (B) は、以上述べた各最内層重合体 (B - a) 、架橋弹性重合体 (B - b) 、中間層 (B - d) および最外層重合体 (B - c) の各層から構成される多層構造重合体を主成分としてなるものである。この多層構造重合体を製造する為には、上述の 4 種の重合体 (B - a) ~ (B - c) を得るための多段階重合を同一系で順次行なえば良い。ただし、その場合、4 種の重合体 (B - a) ~ (B - c) から構成される多層構造重合体以外に、単独重合体粒子や 2 ~ 3 層構造の重合体粒子も生成する傾向にある。すなわち、本発明でいうアクリル樹脂組成物 (B) は、そのような 4 種の重合体 (B - a) ~ (B - c) から構成される多層構造重合体以外のものも混在した場合をも包含する樹脂組成物を意味する。

10

【 0 0 8 1 】

アクリル樹脂組成物 (B) の製造方法としては、乳化重合法による逐次多段重合法が最も適している。ただし、特にこれに制限されることはなく、例えば、乳化重合後最外層重合体 (B - c) の重合時に、懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合によっても製造できる。

20

【 0 0 8 2 】

乳化重合等によって得たポリマーラテックスは、例えば、目開きが 100 μm 以下のフィルターで濾過し、その後、酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法等公知の凝固法により凝固させればよい。酸凝固法には、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有機酸を使用できる。塩凝固法には、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム等の無機塩、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の有機塩を使用できる。凝固させた重合体を、更に、洗浄、脱水、乾燥するとよい。

【 0 0 8 3 】

更に、以上に説明したアクリル樹脂組成物 (A) またはアクリル樹脂組成物 (B) 100 質量部に対し、以下に示す熱可塑性重合体 (C) 0.1 ~ 20 質量部を配合することが好ましい。

30

【 0 0 8 4 】

熱可塑性重合体 (C) は、メタクリル酸メチル 50 ~ 100 質量部と、これと共に重合可能な他のビニル单量体を必要に応じて 50 質量部以下とを含む合計 100 質量部を重合して得られ、重合体の還元粘度（重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25 度測定）が 0.2 L / g を超える熱可塑性重合体である。

【 0 0 8 5 】

この様な熱可塑性重合体 (C) を使用することによって、フィルム製膜性が向上するので、特に高いレベルの厚み精度や製膜速度が必要となる場合に有効である。また、熱可塑性重合体 (C) の還元粘度が 0.2 L / g を超えるので、厚み精度が良好なフィルムとなる。なお、還元粘度の上限としては、2 L / g 以下が好ましく、1.2 L / g 以下がより好ましい。

40

【 0 0 8 6 】

熱可塑性重合体 (C) において、メタクリル酸メチルと共に重合可能な他のビニル单量体としては、例えば、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸メチル以外のメタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、ビニルシアン化合物等が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

熱可塑性重合体 (C) を製造するための重合法としては、乳化重合法が好ましい。熱可塑性重合体 (C) の製造方法においては、例えば、乳化重合法によって製造した重合体ラテックスを、各種凝固剤により分離回収し、あるいはスプレードライにより固形分を分離回収し、その重合体粉末を得る。

50

【 0 0 8 8 】

熱可塑性重合体（C）の好ましい使用量としては、アクリル樹脂組成物（A）またはアクリル樹脂組成物（B）100質量部に対して、0.1～20質量部である。この使用量が0.1質量部以上であると、製膜性向上効果が発現し、一方、20質量部以下であると、樹脂組成物の粘度が適度となり、良好なフィルム製膜性が得られる。

【 0 0 8 9 】

以上の様な熱可塑性樹脂組成物（III）を用いて得られる熱可塑性樹脂フィルムとしては、60°表面光沢度が50%以下であるものが好ましい。表面光沢度が50%以下であればフィルム表面のテカリ感が少なく製品に加工した際の高級感を高めることができ工業的利用価値が高い。更に好ましくは、表面光沢が25%以下である。

10

【 0 0 9 0 】

なお、フィルムを2次加工する際には、一般的に熱を受けることが多い。このとき、艶消しフィルムに艶戻りが発生する場合がある。しかしながら、フィルム初期の表面光沢度が好ましくは50%以下、より好ましくは25%以下であれば、この艶戻りが発生しても、2次加工後に十分な艶消し性を維持できる。

【 0 0 9 1 】

熱可塑性樹脂フィルム及びアクリル樹脂フィルムの耐水白化性は、引っ張り応力が0.02 MPaの条件下で、100の水に2時間浸漬し、次に24時間室温で放置した試験後の白度差（LabW）が、試験前と比較して25%以下であるものが好ましく、20%以下がより好ましく、10%以下であるものが更に好ましい。白度差が20%以下の場合は、降雨曝露によるフィルムおよびこれを積層した積層体の意匠性の変化が小さく、白度差が10%以下の場合は、降雨曝露によるフィルムおよびこれを積層した積層体の意匠性の変化がほとんど無く、このような熱可塑性樹脂組成物成形品、アクリル樹脂フィルムは、特に耐水白化性が要求される屋外用途での使用にも耐えることができ工業的利用価値が高まる。

20

【 0 0 9 2 】

着色された熱可塑性樹脂フィルム及びアクリル樹脂フィルムの場合、耐水白化性は、フィルムにかかる応力が0.02 MPaの条件下で、100の水に2時間浸漬し、次に24時間室温で放置した後、変退色用グレースケールを用いた評価で4号以上が好ましい。耐水白化性が4号以上であれば、試験前フィルムと試験後フィルムとの外観は、目視の範囲で同様である。この様な熱可塑性樹脂フィルム及びアクリル樹脂フィルムは、特に耐水白化性が要求される屋外用途での使用にも耐えることができ工業的利用価値が高まる。

30

【 0 0 9 3 】

以上に説明した熱可塑性樹脂組成物、熱可塑性樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルムは、必要に応じて、一般的の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃助剤、発泡剤、充填剤、着色剤、紫外線吸収剤等を含むことができる。

【 0 0 9 4 】

特に基材の保護の点においては、耐候性を付与するために紫外線吸収剤を添加することが好ましい。この紫外線吸収剤の分子量は、300以上が好ましく、400以上がより好ましい。この分子量が300以上であれば、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施す際に揮発し難く、金型汚れを発生し難い。紫外線吸収剤の種類は、特に限定されないが、分子量400以上のベンゾトリニアゾール系紫外線吸収剤、分子量400以上のトリアジン系紫外線吸収剤が特に好ましい。前者の市販品としては、例えば、チバガイギー社の商品名チヌビン234、旭電化工業社の商品名アデカスタブルA-31、後者の市販品としては、例えば、チバガイギー社の商品名チヌビン1577等が挙げられる。

40

【 0 0 9 5 】

熱可塑性樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルムの厚みは特に限定されないが、300μm以下であることが好ましい。厚みが300μm以下であると、適度な剛性を有することになるので、ラミネート性、二次加工性等が向上する。また、単位面積あたりの質量の点で、経済的に有利になる。さらには、製膜性が安定してフィルムの製造が容易になる。

50

【0096】

熱可塑性樹脂組成物、熱可塑性樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルムを積層する基材としては、例えば樹脂成形品が挙げられる。この成形品を構成する樹脂としては、熱可塑性樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルムと溶融接着可能なものであればよく、例えば、A B S樹脂、A S A樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂が挙げられる。中でも、接着性の点から、A B S樹脂、A S A樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂が好ましく、特に、A B S樹脂、ポリカーボネート樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂がより好ましい。ただし、ポリオレフィン樹脂等の熱融着しない基材樹脂であっても、接着性の層を介在させることで、アクリル樹脂フィルムと基材を積層成形することは可能である。

10

【0097】

フィルムの成膜方法および積層方法としては特に限定されず従来知られている方法を利用できるが、例えば、ロール等を用いてフィルムを加熱して基材にラミネートする方法がある。また、インモールド、インサート成形法で基材に積層する場合は、最初にフィルムを真空成形する。

【0098】

また、熱可塑性樹脂組成物を基材に積層する方法として、共押し出し法などの公知の方法で積層することもできる。

【0099】

20

本発明の熱可塑性樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルムを二次元形状の基材上に積層する場合、熱融着できる基材に対しては熱ラミネーション等の公知の方法を用いることができる。また、熱融着しない基材に対しては、接着剤を介して貼り合わせることも可能である。三次元形状の基材上に積層成形する場合は、インサート成形法やインモールド成形法等の公知の成形方法を用いることができる。中でも、生産性の観点からインモールド成形法が特に好ましい。

【0100】

この積層成形品の用途としては、特に限定されるのではないが、耐水白化性が必要となる屋外用途の建築材料として用いるのが好適である。具体的には、カーポート、ベランダ等の屋根、玄関ドア、窓枠、外壁、看板などの外装建築材料等である。

30

【0101】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。なお、特に断りがない限り、「部」は「質量部」を「%」は「質量%」を示し、試薬は市販の高純度品を使用した。

【0102】

また、略号は以下のとおりである；

メチルメタクリレート	M M A
メチルアクリレート	M A
ブチルアクリレート	B A
スチレン	S t
- メチルスチレン	M - S T
シクロヘキシリマレイミド	C H M I
ヒドロキシエチルメタクリレート	H E M A
アリルメタクリレート	A M A
1 , 3 - ブチレングリコールジメタクリレート	1 , 3 B D
t - ブチルハイドロパーオキサイド	t B H
t - ヘキシリハイドロパーオキサイド	t H H
ラウリルパーオキサイド	L P O
n - オクチルメルカプタン	n O M.

40

50

【0103】

実施例における各種物性の測定は、以下の方法に従って実施した。

【0104】

<還元粘度および固有粘度>

熱可塑性重合体(A-2)および(C)の還元粘度と、水酸基含有アクリル系重合体(I-I)の固有粘度は、サン電子工業製AVL-2C自動粘度計を使用して、溶媒にはクロロホルムを用い、25℃で測定した。還元粘度の測定では、クロロホルム100mLにサンプル0.1gを溶かしたものを使用した。

【0105】

<粒子径>

ゴム含有重合体(A-1)および多層構造重合体[アクリル樹脂組成物(B)]の粒子径については、乳化重合で得たそれら重合体のポリマーラテックスの最終粒子径を、大塚電子(株)製の光散乱光度計DLS-700を用い、動的光散乱法で測定した。

【0106】

<水酸基含有アクリル系重合体(I-I)のガラス転移温度>

Foxによる以下の経験式に従って、ガラス転移温度(T_g)を求めた；

$$1/T_g = (1/T_{gi})$$

式中、T_{gi}はi番目の单量体を重合して得られるホモポリマーのガラス転移温度であり、iについて総和を取ることを意味する。

【0107】

<フィルム及び積層体の60°表面光沢度>

60°表面光沢度は、グロスマーテー(ムラカミカラーリサーチラボラトリ製、GM-26D型)を用いて、冷却ロールに接していなかったフィルム表面を測定した。

【0108】

<耐水白化性>

耐水白化性として、50μmのフィルムを用意し、試験前のサンプルと、引っ張り応力が0.02MPaの条件下で100℃の水に2時間浸漬し、次に24時間室温で放置した試験後のサンプルとに付いて、スガ試験機(株)製SM-4を使用し、JIS L 1015に準拠して白色度(LabW)を測定した。

【0109】

また、着色されたフィルムについては、試験後、JIS L 0804に準拠して、変退色用グレースケールを用いて評価した。

【0110】

<表面外観>

分散性評価の目安として表面状態(粗さ、均一性)を、以下の基準により目視評価した；

：非常に良好、

：良好、

×：不良。

【0111】

<製造例1>アクリル樹脂組成物(A)

反応容器に以下に示す(イ)を仕込み、攪拌を行いながら窒素雰囲気下80℃で200分間にわたって以下に示す原料(口)を連続的に添加し、その後さらに120分間重合を行い、弾性共重合体(a-1)のラテックスを得た。

【0112】

この弾性共重合体(a-1)のラテックスに、引き続いで以下に示す(ハ)を添加し、攪拌を行いながら窒素雰囲気下80℃で、以下に示す原料(ニ)を100分間にわたって連続的に添加し、その後さらに80℃で60分間連続して重合を行うことにより硬質重合体(a-2)を形成し、ゴム含有重合体(A-1)のラテックスを得た。ゴム含有重合体(A-1)の平均粒子径は0.12μmであった。

【0113】

10

20

30

40

50

このゴム含有重合体（A-1）のラテックスを、重合体100部に対して5部の酢酸カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、水洗後乾燥してゴム含有重合体（A-1）を得た。

【0114】

(イ)

脱イオン水	310部
モノ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸40%と ジ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸60%との 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	10 0.5部
炭酸ナトリウム	0.1部
ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.5部
硫酸第一鉄	0.00024部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.00072部。

【0115】

(ロ)

BA	81.0部
St	19.0部
AMA	1.0部
t BH	0.25部
モノ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸40%と ジ（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）リン酸60%との 水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	30 1.1部。

【0116】

(ハ)

脱イオン水	10部
ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.15部。

【0117】

(二)

MMA	57.0部
MA	3.0部
nOM	0.2部
t BH	0.1部。

【0118】

上記の様にして得たゴム含有重合体（A-1）56部と、熱可塑性重合体（A-2）であるMMA/MA共重合体（MMA/MA=99/1、還元粘度0.06L/g）44部とを混合して、アクリル樹脂組成物（A）を得た。

【0119】

<製造例2>アクリル樹脂組成物（B）

冷却器付き重合容器内にイオン交換水250部、スルホカク酸のエステルソーダ塩2部、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.05部を仕込み、窒素下で攪拌後、MMA1.6部、BA8部、1,3BDO.4部、AMA0.1部およびケメンハイドロパ

一オキサイド 0 . 0 4 部からなる混合物を仕込んだ。70 に昇温後、60 分間反応を継続させ最内層重合体 (B - a) の重合を完結した。その後、架橋弹性重合体 (B - b) を形成する為のMMA 1 . 5 部、BA 2 2 . 5 部、1 , 3 BD 1 . 0 部、AMA 0 . 2 5 部およびクメンハイドロパーオキサイド 0 . 0 5 部からなる混合物を 60 分間で添加し、重合して、最内層重合体 (B - a) と架橋弹性重合体 (B - b) からなる 2 層架橋ゴム弹性体を得た。

【0120】

続いて、この 2 層架橋ゴム弹性体の存在下に、MMA 5 部、BA 5 部および AMA 0 . 1 部の混合物を反応させて、中間層 (B - d) を形成し、最後に、MMA 5 2 . 2 5 部と BA 2 . 7 5 部からなる混合物を反応させて最外層重合体 (B - c) を形成し、多層構造重合体のラテックスを得た。
10

【0121】

この多層構造重合体の粒子径は 0 . 1 2 μm であった。得られた重合体ラテックスを、目開き 75 μm のフィルターで濾過した後、重合体 1 0 0 部に対して 5 部の酢酸カルシウムを用いて塩析し、洗浄し、乾燥してアクリル樹脂組成物 (B) を得た。

【0122】

< 製造例 3 > 熱可塑性重合体 (C)

反応容器に窒素置換したイオン交換水 2 0 0 部を仕込み、乳化剤オレイン酸カリウム 1 部、過硫酸カリウム 0 . 3 部を仕込んだ。続いて MMA 4 0 部、BA 1 0 部、nOM 0 . 0 0 5 部を仕込み、窒素雰囲気下 65 にて 3 時間攪拌し、重合を完結させた。引き続いて、MMA 4 8 部および BA 2 部からなる单量体混合物を 2 時間にわたり滴下し、滴下終了後 2 時間保持し、重合を完結させた。得られたラテックスを 0 . 2 5 % 硫酸水溶液に添加し、重合体を酸凝析し、その後脱水、水洗、乾燥し、粉体状で重合体を回収した。得られた共重合体の還元粘度 η_{sp}/c は 0 . 3 8 L / g であった。
20

【0123】

< 実施例 1 > 水酸基含有アクリル系重合体 (II - 1)、熱可塑性樹脂組成物 (II I a - 1)

攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入口等の付いた反応容器に、次の混合物を仕込んだ。

【0124】

MA	1 部	30
MMA	7 9 部	
HEMA	2 0 部	
n-OM	0 . 1 4 部	
LPO	0 . 5 部	
メチルメタクリレート／メタクリル酸塩／ メタクリル酸エチルスルホン酸塩の共重合体	0 . 0 5 部	
硫酸ナトリウム	0 . 5 部	40
イオン交換水	2 5 0 部。	

【0125】

容器内を十分に窒素ガスで置換し、その後攪拌しながら 75 まで加熱し、窒素ガス気流中で重合を進めた。2 時間後に 90 に昇温して更に 4 5 分保持して重合を完了した。得られた重合体ビーズを、脱水、乾燥して水酸基含有アクリル系重合体 (II - 1) を得た。この水酸基含有アクリル系重合体 (II - 1) の固有粘度は、0 . 0 7 6 L / g であった。また、ガラス転移温度は 9 3 であった。

【0126】

次に、アクリル樹脂組成物(A) 100部に対し水酸基含有アクリル系重合体(II - 1) 10部を加え、さらに熱可塑性重合体(C) 1部、紫外線吸収剤であるチヌビン 1577(チバガイギー社製) 1部を加えたものをヘンシェルミキサーを用いて混合した。次いで、40mm のスクリュー型 2 軸押出機(L / D = 26)を用いて、シリンダー温度 200 ~ 260 、ダイ温度 250 の条件下で溶融混練しペレット化して、熱可塑性樹脂組成物(III a - 1)のペレットを得た。

【 0127 】

このペレットを 80 で一昼夜乾燥し、300mm T ダイを取り付け、400 メッシュのスクリーンメッシュを設けた 40mm のノンベントスクリュー型押出機(L / D = 26)を用いて、シリンダー温度 200 ~ 240 、T ダイ温度 250 の条件下で、T ダイを介して溶融押出を行った。押出した樹脂は、75 に温調した冷却用の鏡面ロール(クロムメッキ加工した表面粗度が 0.2S のロール)を用いて、厚さ 50 μm のアクリル樹脂フィルムを製膜した。

【 0128 】

次いで、240 で ABS 樹脂(三菱レイヨン製ダイヤペット ABS3001M)を押し出し成形して 2mm シート状に成形する際に、溶融 ABS 樹脂と冷却ロールの間に前出のアクリル樹脂フィルムを導入することにより押し出しラミネーションして積層体を作製し評価した。

【 0129 】

< 実施例 2 > 热可塑性樹脂組成物(III b - 1)

20

アクリル樹脂組成物(A) 100部の代わりに、アクリル樹脂組成物(B) 100部を用いたこと以外は、热可塑性樹脂組成物(III a - 1)と同様にして热可塑性樹脂組成物(III b - 1)を作製し評価した。

【 0130 】

< 実施例 3 > 水酸基含有アクリル系重合体(II - 2)、热可塑性樹脂組成物(III b - 2)

モノマー組成を MMA / MA / HEMA = 79 / 1 / 20 の代わりに、MMA / MA / HEMA = 89 / 1 / 10 に変更し、更に n - オクチルメルカプタン量を 0.11 部に変更した以外は、水酸基含有アクリル系重合体(II - 1)と同様にして、水酸基含有アクリル系重合体(II - 2)を作製した。固有粘度は 0.09 L / g であり、ガラス転移温度は 98 であった。この水酸基含有アクリル系重合体(II - 2)を用いた以外は、热可塑性樹脂組成物(III b - 1)と同様にして热可塑性樹脂組成物(III b - 2)を作製し評価した。

30

【 0131 】

< 比較例 1 > 水酸基含有アクリル系重合体(II - 3)、热可塑性樹脂組成物(III b - 3)

モノマー組成を MMA / MA / HEMA = 79 / 1 / 20 の代わりに、MMA / MA / HEMA = 69 / 1 / 30 に変更し、更に n - オクチルメルカプタン量を 0.15 部に変更した以外は、水酸基含有アクリル系重合体(II - 1)と同様にして、水酸基含有アクリル系重合体(II - 3)を作製した。固有粘度は 0.072 L / g であり、ガラス転移温度は 87 であった。この水酸基含有アクリル系重合体(II - 3)を用いた以外は、热可塑性樹脂組成物(III b - 1)と同様にして热可塑性樹脂組成物(III b - 3)を作製し評価した。

40

【 0132 】

< 実施例 4 > 水酸基含有アクリル系重合体(II - 4)、热可塑性樹脂組成物(III b - 4)

モノマー組成を MMA / MA / HEMA = 79 / 1 / 20 の代わりに、MMA / MA / HEMA = 94 / 1 / 5 に変更し、更に n - オクチルメルカプタン量を 0.11 部に変更した以外は、水酸基含有アクリル系重合体(II - 1)と同様にして、水酸基含有アクリル系重合体(II - 4)を作製した。固有粘度は 0.089 L / g であり、ガラス転移温

50

度は 101 であった。この水酸基含有アクリル系重合体 (II - 4) を用いた以外は、熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 1) と同様にして熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 4) を作製し評価した。

【0133】

<比較例2> 水酸基含有アクリル系重合体 (II - 5)、熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 5)

モノマー組成を MMA / MA / HEMA = 79 / 1 / 20 の代わりに、MMA / MA / HEMA = 75 / 5 / 20 に変更した以外は、水酸基含有アクリル系重合体 (II - 1) と同様にして、水酸基含有アクリル系重合体 (II - 5) を作製した。固有粘度は 0.075 L/g であり、ガラス転移温度は 88 であった。この水酸基含有アクリル系重合体 (II - 5) を用いた以外は、熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 1) と同様にして熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 5) を作製し評価した。
10

【0134】

<比較例3> 水酸基含有アクリル系重合体 (II - 6)、熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 6)

モノマー組成を MMA / MA / HEMA = 79 / 1 / 20 の代わりに、MMA / MA / HEMA = 70 / 10 / 20 に変更した以外は、水酸基含有アクリル系重合体 (II - 1) と同様にして、水酸基含有アクリル系重合体 (II - 6) を作製した。固有粘度は 0.073 L/g であり、ガラス転移温度は 82 であった。この水酸基含有アクリル系重合体 (II - 6) を用いた以外は、熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 1) と同様にして熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 6) を作製し評価した。
20

【0135】

<実施例5> 熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 7)

アクリル樹脂組成物 (B) 100 部に対して、水酸基含有アクリル系重合体 (II - 2) の添加量を 20 部に変更する以外は、熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 2) と同様にして熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 7) を作製し評価した。

【0136】

<実施例6> 熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 8)

アクリル樹脂組成物 (B) 100 部に対して、水酸基含有アクリル系重合体 (II - 2) の添加量を 30 部に変更する以外は、熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 2) と同様にして熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 8) を作製し評価した。
30

【0137】

<実施例7> 水酸基含有アクリル系重合体 (II - 7)、熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 9)

n-オクチルメルカプタン量を 0.09 部に変更した以外は、水酸基含有アクリル系重合体 (II - 1) と同様にして水酸基含有アクリル系重合体 (II - 7) 調製した。固有粘度は 0.11 L/g であり、ガラス転移温度は 93 であった。この水酸基含有アクリル系重合体 (II - 7) を用いた以外は、熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 1) の場合と同様に熱可塑性樹脂組成物 (II Ib - 9) を作製し評価した。
40

【0138】

<実施例8> 熱可塑性樹脂組成物 (II - 10)

ポリカーボネート樹脂 (商品名: レキサン ML 5500、ゼネラルエレクトリック社製) 100 質量部に、水酸基含有アクリル系重合体 (II - 1) 10 質量部をヘンシェルミキサーで混合する以外は、熱可塑性樹脂組成物 (II Ia - 1) と同様に熱可塑性樹脂組成物 (II - 10) を作製し評価した。

【0139】

<実施例9> 熱可塑性樹脂組成物 (II - 11)

塩化ビニル樹脂 (P = 1100) 70 質量部、安定剤 (ジブチルズスマレート) 2 質量部、耐衝撃助剤 (三菱レイヨン社製、商品名: メタブレン C - 102) 25 質量部、加工助剤 (三菱レイヨン社製、商品名: メタブレン P - 551) 1 質量部、滑材 (ブチルス
50

テアリレート) 1 質量部、カーボンブラック 0.5 質量部、水酸基含有アクリル系重合体(II-1) 10 質量部をヘンシェルミキサーで混合する以外は、熱可塑性樹脂組成物(IIa-1)と同様に熱可塑性樹脂組成物(II-11)を作製し、160 の条件下で製膜する以外は熱可塑性樹脂組成物(IIa-1)と同様に評価した。

【0140】

<実施例10>熱可塑性樹脂組成物(II-12)

A S A樹脂(三菱レイヨン社製、商品名:ダイヤラックE610黒着色品)100質量部に対し、水酸基含有アクリル系重合体(II-1)10質量部をヘンシェルミキサーで混合する以外は、熱可塑性樹脂組成物(IIa-1)と同様に熱可塑性樹脂組成物(II-12)を作製し評価した。 10

【0141】

<比較例4>水酸基含有アクリル系重合体(II-8)、熱可塑性樹脂組成物(IIb-13)

モノマー組成をMMA/MA/HEMA=89/1/10の代わりに、MMA/MA/HEMA=98.5/1/0.5に変更した以外は、水酸基含有アクリル系重合体(II-2)と同様にして、水酸基含有アクリル系重合体(II-8)を作製した。固有粘度は0.091L/gであり、ガラス転移温度は103であった。この水酸基含有アクリル系重合体(II-8)を用いた以外は、熱可塑性樹脂組成物(IIb-2)と同様にして熱可塑性樹脂組成物(IIb-13)を作製し評価した。 20

【0142】

<比較例5>水酸基含有アクリル系重合体(II-9)、熱可塑性樹脂組成物(IIb-14)

モノマー組成をMMA/MA/HEMA=79/1/20の代わりに、MMA/MA/HEMA=49/1/50に変更し、更にn-オクチルメルカプタン量を0.19部に変更した以外は、水酸基含有アクリル系重合体(II-1)と同様にして、水酸基含有アクリル系重合体(II-9)を作製した。固有粘度は0.06L/gであり、ガラス転移温度は77であった。この水酸基含有アクリル系重合体(II-9)を用いた以外は、熱可塑性樹脂組成物(IIb-1)と同様にして熱可塑性樹脂組成物(IIb-14)を作製し評価した。 30

【0143】

<比較例6>水酸基含有アクリル系重合体(II-10)、熱可塑性樹脂組成物(IIb-15)

モノマー組成をMMA/MA/HEMA=79/1/20の代わりに、MMA/MA/HEMA=60/20/20に変更し、更にn-オクチルメルカプタン量を0.08部に変更した以外は、水酸基含有アクリル系重合体(II-1)と同様にして、水酸基含有アクリル系重合体(II-10)を作製した。固有粘度は0.11L/gであり、ガラス転移温度は71であった。この水酸基含有アクリル系重合体(II-10)を用いた以外は、熱可塑性樹脂組成物(IIb-1)と同様にして熱可塑性樹脂組成物(IIb-15)を作製し評価した。 40

【0144】

<比較例7>水酸基含有アクリル系重合体(II-11)、熱可塑性樹脂組成物(IIa-16)

モノマー組成をMMA/MA/HEMA=79/1/20の代わりに、MMA/MA/HEMA=60/10/30に変更し、更にn-オクチルメルカプタン量を0.15部に変更した以外は、水酸基含有アクリル系重合体(II-1)と同様にして、水酸基含有アクリル系重合体(II-11)を作製した。固有粘度は0.069L/gであり、ガラス転移温度は77であった。この水酸基含有アクリル系重合体(II-11)を用いた以外は、熱可塑性樹脂組成物(IIa-1)と同様にして熱可塑性樹脂組成物(IIa-16)を作製し評価した。 50

【0145】

< 比較例 8 > 熱可塑性樹脂組成物 (I I I b - 1 6)

アクリル樹脂組成物 (A) 1 0 0 部の代わりに、アクリル樹脂組成物 (B) 1 0 0 部を用いたこと以外は、熱可塑性樹脂組成物 (I I I a - 1 6) と同様にして熱可塑性樹脂組成物 (I I I b - 1 6) を作製し評価した。

【 0 1 4 6 】

< 参考例 1 > 熱可塑性樹脂組成物 (I I I b - 1 7)

アクリル樹脂組成物 (B) 1 0 0 部に対して、水酸基含有アクリル系重合体 (I I - 1) の添加量を 0 . 5 部に変更する以外は、熱可塑性樹脂組成物 (I I I b - 1) と同様にして熱可塑性樹脂組成物 (I I I b - 1 7) を作製し評価した。

【 0 1 4 7 】

10

< 参考例 2 > 熱可塑性樹脂組成物 (I I I b - 1 8)

アクリル樹脂組成物 (B) 1 0 0 部に対して、水酸基含有アクリル系重合体 (I I - 1) の添加量を 5 0 部に変更する以外は、熱可塑性樹脂組成物 (I I I b - 1) と同様にして熱可塑性樹脂組成物 (I I I b - 1 8) を作製し評価した。

【 0 1 4 8 】

< 比較例 9 > 熱可塑性樹脂組成物 (I I I - 1 9)

水酸基含有アクリル系重合体 (I I - 1) の代わりに水酸基含有アクリル系重合体 (I I - 1 0) を用いる以外は、熱可塑性樹脂組成物 (I I I - 1 0) と同様に熱可塑性樹脂組成物 (I I I - 1 9) を作製し評価した。

【 0 1 4 9 】

20

< 比較例 1 0 > 熱可塑性樹脂組成物 (I I I - 2 0)

水酸基含有アクリル系重合体 (I I - 1) の代わりに水酸基含有アクリル系重合体 (I I - 1 0) を用いる以外は、熱可塑性樹脂組成物 (I I I - 1 1) と同様に熱可塑性樹脂組成物 (I I I - 2 0) を作製し評価した。

【 0 1 5 0 】

< 比較例 1 1 > 熱可塑性樹脂組成物 (I I I - 2 1)

水酸基含有アクリル系重合体 (I I - 1) の代わりに水酸基含有アクリル系重合体 (I - 1 0) を用いる以外は、熱可塑性樹脂組成物 (I I I - 1 2) と同様に熱可塑性樹脂組成物 (I I I - 2 1) を作製し評価した。

【 0 1 5 1 】

30

以上の組成を表 1 にまとめた。

【 0 1 5 2 】

【 表 1 】

表 1

組成物	熱可塑性樹脂 (I)	水酸基含有アクリル系重合体 (II)					
		種類	種類	組成 (質量部)			ガラス転移温度 (°C)
				MMA	MA	HEMA	
III-a-1	(A)	(II-1)	79	1	20	93	10
III-b-1	(B)	(II-1)	79	1	20	93	10
III-b-2	(B)	(II-2)	89	1	10	98	10
III-b-3	(B)	(II-3)	69	1	30	87	10
III-b-4	(B)	(II-4)	94	1	5	101	10
III-b-5	(B)	(II-5)	75	5	20	88	10
III-b-6	(B)	(II-6)	70	10	20	82	10
III-b-7	(B)	(II-2)	89	1	10	98	20
III-b-8	(B)	(II-2)	89	1	10	98	30
III-b-9	(B)	(II-7)	79	1	20	93	10
III-10	ポリカーボネート	(II-1)	79	1	20	93	10
III-11	塩化ビニル樹脂	(II-1)	79	1	20	93	10
III-12	A S A樹脂	(II-1)	79	1	20	93	10
III-b-13	(B)	(II-8)	98.5	1	0.5	103	10
III-b-14	(B)	(II-9)	49	1	50	77	10
III-b-15	(B)	(II-10)	60	20	20	71	10
III-a-16	(A)	(II-11)	60	10	30	77	10
III-b-16	(B)	(II-11)	60	10	30	77	10
III-b-17	(B)	(II-1)	79	1	20	93	0.5
III-b-18	(B)	(II-1)	79	1	20	93	50
III-19	ポリカーボネート	(II-10)	60	20	20	71	10
III-20	塩化ビニル樹脂	(II-10)	60	20	20	71	10
III-21	A S A樹脂	(II-10)	60	20	20	71	10

【0153】

評価結果を表2にまとめた。

【0154】

【表2】

表 2

組成物	フィルム評価結果					積層成形品 評価結果	
	表面光沢度 (%)	試験前白度 (LabW%)	試験後白度 (LabW%)	白度差 (LabW%)	外観		
III-a-1	22	29	34	5	○	25	
III-b-1	17	30	34	4	○	19	
III-b-2	25	29	33	4	○	28	
III-b-3	13	30	44	14	○	14	
III-b-4	42	28	32	4	○	49	
III-b-5	20	29	43	14	○	23	
III-b-6	23	29	49	20	○	26	
III-b-7	23	29	34	5	○	26	
III-b-8	20	29	35	6	○	22	
III-b-9	10	30	35	5	○	11	
III-10	32	33	39	6	△	39	
III-11	43	—	4-5号	—	△	54	
III-12	39	—	4-5号	—	△	48	
III-b-13	71	25	29	4	○	89	
III-b-14	11	30	65	35	○	12	
III-b-15	11	20	60	40	○	12	
III-a-16	18	29	60	31	○	20	
III-b-16	14	30	62	32	○	15	
III-b-17	85	25	29	4	○	109	
III-b-18	14	30	44	14	×	15	
III-19	30	33	67	34	△	38	
III-20	43	—	2号	—	△	53	
III-21	40	—	2号	—	△	50	

10

20

30

40

50

【0155】

但し、表2において、熱可塑性樹脂組成物(III-11)、(III-12)、(III-20)及び(III-21)の耐水白化性に関する評価は、グレースケールによるものである。

【0156】

以上より、本発明の水酸基含有アクリル系重合体を艶消し剤として使用することにより、十分な耐水白化性を有する優れた艶消し外観を実現できることが分かった。

【0157】**【発明の効果】**

以上説明したように、炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル1～20質量部、炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル79～99質量部およびアクリル酸アルキルエステル10質量部未満を含む合計100質量部の単量体組成物を重合して得られ、ガラス転移温度が93～120である水酸基含有アクリル系重合体を、艶消し剤として熱可塑性樹脂に添加すれば、良好な艶消し外観を有し、かつ屋外用途に適用可能な耐水白化性を有する熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。10

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/00

合議体

審判長 田口 昌浩

審判官 吉澤 英一

審判官 松浦 新司

(56)参考文献 特開平7-238202 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 220/00-220/70