

(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
2016年12月1日(01.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/189865 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/22 (2006.01) C08F 265/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/002532
- (22) 国際出願日: 2016年5月25日(25.05.2016)
- (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 2015-106510 2015年5月26日(26.05.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山田 浩嗣(YAMADA, Hirotsugu). 舞鶴展祥(MAIZURU, Nobuyoshi). 池田 義弘(IKEDA, Yoshihiro). 北山 史延(KITAYAMA, Fuminobu).
- (74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所(PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町123番地の1 貿易ビル3階 Hyogo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PROCESSES FOR PRODUCING (METH)ACRYLIC POLYMER AND MULTILAYERED (METH)ACRYLIC POLYMER

(54) 発明の名称: (メタ) アクリル系重合体および(メタ) アクリル系多層構造重合体の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a process for producing either a (meth)acrylic polymer or a multilayered (meth)acrylic polymer, the process making it possible to reduce the formation of micrometer-size particles having a size of from several micrometers to several tens of micrometers during the polymerization for producing the (meth)acrylic polymer or multilayered (meth)acrylic polymer. Even when a filter is used during the production, the life of the filter medium can be prolonged. The process for producing a (meth)acrylic polymer includes the step of supplying, to a reactor, an emulsion comprising a monomer mixture, water, and a surfactant and polymerizing the monomer mixture. In the process, the emulsion in which the ratio of the weight of the surfactant (EM-1) to the weight of the monomer mixture (A-1), [weight of (EM-1)]/[weight of (A-1)], is less than 7.0×10^{-3} and which has an emulsified-droplet diameter of 0.5 μm or larger but smaller than 20 μm is supplied to the reactor to conduct the polymerization. The (meth)acrylic polymer has a particle diameter of 50-300 nm.

(57) 要約: (メタ) アクリル系重合体または(メタ) アクリル系多層構造重合体の重合時に数 μm ~ 数 10 μm サイズのミクロン粒子を低減することが可能であり、製造時に濾過フィルターを用いても、その濾材ライフを長くすることが可能な(メタ) アクリル系重合体または(メタ) アクリル系多層構造重合体の製造方法を提供することを目的とする。(メタ) アクリル系重合体の製造方法において、単量体混合物、水および界面活性剤を含有する乳化液を反応器に供給し前記単量体混合物を重合させる工程を含み、前記重合が、単量体混合物(A-1)の重量に対する界面活性剤(EM-1)の重量の比率、(EM-1)の重量/(A-1)の重量が 7.0×10^{-3} より小さく、乳化液滴径が0.5 μm 以上20 μm 未満である乳化液を反応器に供給して行うものであり、前記(メタ) アクリル系重合体の粒子径が50 nm以上300 nm以下である、(メタ) アクリル系重合体の製造方法。

WO 2016/189865 A1

明 細 書

発明の名称：

(メタ) アクリル系重合体および (メタ) アクリル系多層構造重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、(メタ) アクリル系重合体および (メタ) アクリル系多層構造重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリメタクリル酸メチルに代表される (メタ) アクリル系樹脂等からなるアクリル系樹脂フィルムは、透明性に優れ、低複屈折性であるなど、光学特性に優れることから、液晶表示装置等で使用される偏光子保護フィルムやプリズム基材シート等、光学部材への適用が近年増えてきている。しかしながら、これらアクリル系樹脂フィルムは、フィルム強度が必ずしも充分ではなく、例えば、フィルム製造工程でのスリット不良、延伸工程での破断、また、トリミング、打ち抜きといった二次加工の局面でクラックが発生する等の課題があった。従い、良好なフィルム強度を有し、ハンドリング性に優れたアクリル系樹脂フィルムの開発が強く望まれていた。

[0003] 例えば、特許文献1では、フィルム強度を改良する手段として、従来より乳化重合によって作製される多層重合体粒子をメタクリル系樹脂に配合する手法が提案されている。特許文献2では、有機微粒子を含む熱可塑性樹脂をポリマーフィルターで濾過することが開示されている。特許文献3では、多層重合体粒子の重合工程で発生するラテックスを、特定の濾材に濾過させることが開示されている。そして、特許文献4、5、および6では、ラテックス濾過操作に加え、重合体層の原料となる単量体混合物を水、界面活性剤と混合して調整した乳化液を用いて重合させることで、フィルム中のフィッシュアイ数を低減させる手法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特許第3960631号公報
特許文献2：特開2007-254727号公報
特許文献3：特許第5103265号公報
特許文献4：特許第4068827号公報
特許文献5：特許第4601239号公報
特許文献6：国際公開第2014/038679号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 多層重合体粒子をメタクリル系樹脂に配合する手法を用いればフィルム強度を改良することはできるものの、光学部材用フィルムのように、高い外観性が要求される用途では、多層重合体粒子に含まれる金属、繊維といった製造環境起因の異物や、乳化重合工程において正規のラテックス粒子とは別に副生するミクロンサイズの粒子、およびその凝集体の存在によって、フィルム表面に異物欠陥が認められ、外観性良好なフィルムが得られなくなる。特に、液晶ディスプレイ等、人間の目に触れやすく、かつ、高精細を訴求するような用途に対しては、異物起因で光学的歪みが発生することがなく、極めて高い外観性を有したフィルムが必要不可欠であり、多層重合体粒子から持ち込まれるこれら異物をいかに取り除くかが重要である。
- [0006] 有機微粒子を含む熱可塑性樹脂を溶融押出中にポリマーフィルターで濾過する場合、ポリマーフィルターの濾過精度に応じて、金属や繊維といった製造環境起因の異物は除去することができるものの、例えば、前述したような、有機微粒子の重合工程で形成されるミクロンサイズの粒子やその凝集体まで除去できない。また、仮にポリマーフィルターの濾過精度をミクロンサイズの粒子の大きさまで小さくしたとしても、溶融押出時のせん断力や樹脂圧の影響からミクロンサイズの粒子が変形し、濾材の網目を通過する可能性もあることから、異物除去の方法としては必ずしも充分とは言えない。
- [0007] 多層重合体粒子の重合工程で発生するラテックスを、特定の濾材に濾過さ

せる手法では、フィッシュアイの原因となるラテックス中の異物、例えば、重合工程で形成されるミクロンサイズの粒子やその凝集体のような異物を、濾材で除去することが可能であるように思われるが、濾材ライフと異物低減、すなわち生産性とフィルム品質を共に満足させる異物除去の方法としては充分ではない。ここで、濾材ライフとは、その濾材が目詰まりすること無く、目的とする異物除去能を維持することのできる時間をいう。

[0008] ラテックス濾過操作に加え、重合体層の原料となる単量体混合物を水、界面活性剤と混合して調整した乳化液を用いて重合させる手法は、重合体ラテックス中の異物低減と濾材ライフの両立を考慮した手法としては有効であるが、濾材ライフを短くし、濾過精度の高いポリマーフィルターの目開きを通過する可能性のある数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ サイズのミクロン粒子を低減させる技術としては、まだ満足できるものではない。人間の肉眼で確認可能な異物サイズは数 $10\mu\text{m}$ 程度と言われているが、フィルム中の練り込み異物が光学的歪みを与える場合には、フィルムのレンズ効果によって実際の異物サイズよりも大きな欠陥サイズを与えることもある。

[0009] 本発明は、アクリル系樹脂フィルムに供する（メタ）アクリル系重合体または（メタ）アクリル系多層構造重合体に関し、それらの重合時に数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ サイズのミクロン粒子を低減することが可能であり、その結果、（メタ）アクリル系重合体または（メタ）アクリル系多層構造重合体の製造時に濾過フィルターを用いても、その濾材ライフを長くすることが可能な（メタ）アクリル系重合体または（メタ）アクリル系多層構造重合体の製造方法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

[0010] 本発明の第一は、（メタ）アクリル系重合体の製造方法において、単量体混合物、水および界面活性剤を含有する乳化液を反応器に供給し前記単量体混合物を重合させる工程を含み、前記重合が、単量体混合物（A-1）の重量に対する界面活性剤（EM-1）の重量の比率、（EM-1）の重量／（A-1）の重量が 7.0×10^{-3} より小さく、乳化液滴径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 2

0 μm未満である乳化液を反応器に供給して行うものであり、前記（メタ）アクリル系重合体の粒子径が50 nm以上300 nm以下である、（メタ）アクリル系重合体の製造方法に関する。

- [0011] 本発明の第二は、（メタ）アクリル系多層構造重合体の製造方法において、前記（メタ）アクリル系多層構造重合体を多段重合で得る工程を含み、前記多段重合の各重合段階が、単量体混合物、水および界面活性剤を含有する乳化液を反応器に供給し前記単量体混合物を重合させるものであり、前記多段重合の第一段目が、単量体混合物（A-1）の重量に対する界面活性剤（EM-1）の重量の比率、（EM-1）の重量／（A-1）の重量が 7.0×10^{-3} より小さく、乳化液滴径が0.5 μm以上20 μm未満である乳化液を反応器に供給して重合するものであり、前記（メタ）アクリル系多層構造重合体が含む架橋弾性層までの粒子径が50 nm以上300 nm以下であることを特徴とする、（メタ）アクリル系多層構造重合体の製造方法に関する。
- [0012] 前記（メタ）アクリル系多層構造重合体の製造方法において、前記単量体混合物の重合により得られる前記（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスを凝固、熱処理、脱水、洗浄、および乾燥する工程を含むことにより得られ、前記凝固、熱処理、脱水、洗浄、および乾燥の何れかの工程のうち、少なくとも2つ以上の工程を同一の密閉式設備で製造することが好ましい。
- [0013] 前記（メタ）アクリル系多層構造重合体の製造方法において、前記単量体混合物の重合により得られる前記（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスを濾過精度1 μm以上20 μm以下の濾過フィルターで濾過する工程を含むことが好ましい。
- [0014] 前記（メタ）アクリル系多層構造重合体の製造方法において、前記濾過フィルターが、ロールタイプの濾過フィルターであることが好ましい。
- [0015] 前記（メタ）アクリル系多層構造重合体の製造方法において、前記濾過フィルターが2段以上であることが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、アクリル系樹脂フィルムに供する（メタ）アクリル系重合体または（メタ）アクリル系多層構造重合体の重合時に数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ サイズのみクロン粒子を低減することが可能であり、その結果、（メタ）アクリル系重合体または（メタ）アクリル系多層構造重合体の製造時に濾過フィルターを用いても、その濾材ライフを長くすることが可能な（メタ）アクリル系重合体または（メタ）アクリル系多層構造重合体を得ることができ、さらには、（メタ）アクリル系重合体または（メタ）アクリル系多層構造重合体を含むアクリル系樹脂フィルムの外観性も優れたものとすることができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明における実施形態を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0018] 本発明のアクリル系樹脂フィルムは、（メタ）アクリル系重合体または（メタ）アクリル系多層構造重合体を含むアクリル系樹脂組成物を成形して得られる。

[0019] [(メタ)アクリル系重合体および(メタ)アクリル系多層構造重合体]
(メタ)アクリル系重合体は、単層重合体であって、後述の(メタ)アクリル系多層構造重合体の多段重合の第一段目の重合により得られるものに相当するものであり、架橋弾性体よりなることが好ましい。そして、(メタ)アクリル系多層構造重合体は、フィルム強度の発現、および、アクリル系樹脂中における重合体粒子の分散性の観点から、少なくとも2層以上の重合体層からなるコアシェル構造を有していることが望ましく、多くの場合、フィルム強度発現を目的として、最外層を除く何れかの重合体層に架橋弾性層を含むことが好ましい。

[0020] 重合体層の数については特に制限はないが、最内層を軟質の重合体、最外層を硬質の重合体とする2層重合体、および、最内層を硬質の重合体、中間層を軟質の重合体、最外層を硬質の重合体とする3層重合体などが、アクリ

ル系樹脂フィルムの強度を向上させる観点から好適に用いられる。

[0021] ここで、「軟質」とは、重合体のガラス転移温度が20℃未満であることを意味する。軟質の重合体のガラス転移温度は、0℃未満であることが好ましく、-20℃未満であることがより好ましい。また、「硬質」とは、重合体のガラス転移温度が20℃以上であることを意味する。硬質の重合体のガラス転移温度は、30℃以上であることが好ましく、50℃以上であることがより好ましい。

[0022] 例えば、「軟質」の重合体ガラス転移温度が-20℃未満である場合には、0℃以上の場合に比べて重合体層の弾性率が高くないため、ゴム状重合体としての機能が低下せず、フィルム強度が得られやすいため好ましい。また、「硬質」の重合体ガラス転移温度が30℃以上である場合には、最内層を硬質の重合体、中間層を軟質の重合体、最外層を硬質の重合体とする3層重合体において、最内層と中間層の弾性率差が大きいためゴム状重合体としての機能が高く、フィルム強度が得られやすいばかりか、最外層の熱融着開始温度が低下しないため、(メタ)アクリル系多層構造重合体を粉体として取り出す際に粗大化することなどが避けられ、熱可塑性樹脂中における重合体粒子の分散性を高めることができるため好ましい。

[0023] なお、重合体のガラス転移温度は、例えば、示差走査熱量測定や動的粘弾性測定により求めることができるが、ポリマーハンドブック[Polymer Hand Book (J. Brandrup, Interscience 1989)]に記載されている値からFoxの式を用いて算出することもできる。

[0024] 軟質および硬質の重合体を構成する単量体成分としては、(メタ)アクリル系多層構造重合体を構成できれば、その組み合わせについては特に制限されない。(メタ)アクリル系多層構造重合体を構成する単量体は次の単量体群から選択される1種、または2種以上の単量体を共重合することによって得ることができる。例えば、アルキル基が1~22のうちいずれかの個数の炭素原子を含有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル、アルキル基が1

～22のうちいずれかの個数の炭素原子を含有しヒドロキシル基を含有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アルキル基が1～22のうちいずれかの個数の炭素原子を含有しアルコキシル基を含有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アルキル基が1～22のうちいずれかの個数の炭素原子を含有する（メタ）アクリル酸、芳香族ビニル単量体、および、これらと共重合可能なビニル単量体などが例示されうる。また、前記重合体は必要に応じ、上記単量体成分と併せて、1種、または2種以上の多官能性単量体、連鎖移動剤等を含むこともできる。

[0025] 上記単量体としては、例えば、（1）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、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸エポキシシクロヘキシルメチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシルブチル、アクリル酸ジシクロペンタニル、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル等のアルキル基を有するアクリル酸アルキル類、またはヒドロキシル基あるいはアルコキシル基を有するアクリル酸アルキル類、（2）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、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシルブチル、メタクリル酸ジシクロペンタニル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル等のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル類、またはヒドロキシル基あるいはアルコキシル基を有するメタクリル酸アルキル類、（3）スチレン、 α -メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン等の芳香族ビニル類、（4）アクリル酸、メタクリル酸等のビニルカルボン酸類、（5）アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン類、（6）塩化ビニル、臭化ビニル、クロロプレン等のハロゲン化ビニル類、（7）酢酸ビニル、（8）エチレ

ン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のアルケン類、等が例示されうる。

[0026] また、上記の多官能性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸1, 3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ポリネオペンチルグリコール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、(メタ)アクリル酸アリル、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸1, 4-ブタンジオール、(メタ)アクリル酸1, 6-ヘキサジオール、マレイン酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、フタル酸ジアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、1, 3-ブタジエン等の1分子中に官能性基を2個以上持つ化合物が例示されうる。

[0027] 上記の連鎖移動剤としては、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコール等が例示されうる。

[0028] (メタ)アクリル系多層構造重合体は、2層以上の重合体層を有するところ、架橋弾性層までの粒子径は、フィルム強度とヘイズ等の光学特性とが良好にバランスを取れる観点から、50nm以上300nm以下であることが好ましく、100nm以上250nm以下であることがより好ましく、120nm以上200nm以下であることが更に好ましく、120nm以上150nm以下であることが最も好ましい。また、(メタ)アクリル系重合体が架橋弾性体からなる場合も同様に、(メタ)アクリル系重合体の粒子径は、50nm以上300nm以下であることが好ましく、100nm以上250nm以下であることがより好ましく、120nm以上200nm以下であることが更に好ましく、120nm以上150nm以下であることが最も好ましい。(メタ)アクリル系多層構造重合体の架橋弾性層までの粒子径または(メタ)アクリル系重合体が架橋弾性体の粒子径が50nm以上300nm

以下であることにより、フィルム強度が高く、かつヘイズが低いアクリル系樹脂フィルムが得られ、光学フィルムとしての品質を得ることができるため好ましい。(メタ)アクリル系多層構造重合体の架橋弾性層までの粒子径または(メタ)アクリル系重合体が架橋弾性体の粒子径が50nm未満の場合には目的とするフィルム強度が得られにくく、また、300nmを超える場合には、ヘイズが高くなるなどして、光学フィルムとしての品質が得られにくくなるため、好ましくない。

[0029] ここで、架橋弾性体とは、多官能性単量体を含む原料を重合して得られた重合体であり、架橋弾性層とは、その重合体が他の重合体と重なり層状となったものである。また、(メタ)アクリル系重合体の粒子径または(メタ)アクリル系多層構造重合体の架橋弾性層までの粒子径は、(メタ)アクリル系重合体、または(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスの状態、例えば、レーザー回折・散乱式の粒子径分布測定装置である日機装株式会社製のMICROTRAC UPA150を用いて、546nmの波長域で体積平均粒子径として測定することができる。

[0030] (メタ)アクリル系多層構造重合体は、多段重合で得られるものであり、(メタ)アクリル系多層構造重合体を含む分散体であるラテックスの状態を経て製造することが好ましい。

[0031] (メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体を含む(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスは、重合体層の構造や粒子径等の構造制御が容易である点から、主に乳化重合によって製造されることが好ましい。

[0032] (メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスを乳化重合により製造する場合には、(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックス中に含まれるミクロンサイズの粒子を低減させる目的から、(メタ)アクリル系重合体の重合および多段重合の各重合段階が、少なくとも、単量体混合物、水および界面活性剤を有する乳化液を反応器に供給し、前記単量体混合物を重合する方法が好

ましい。乳化液の供給方法としては、反応器に一括追加する方法、間隔を開けて分割追加する方法、および、一定の速度で連続的に追加する方法などが挙げられるが、特に、ミクロンサイズの粒子の生成を抑制し、かつ、重合時の発熱を効率的に取り除きながら重合する観点からは、一定の速度で連続的に追加する方法が好ましい。

[0033] 前記乳化液に含まれる界面活性剤としては、公知の界面活性剤を使用することができる。例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム（SDS）、ラウリル硫酸ナトリウム、脂肪酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム（SDP）等のリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤や、アルキルフェノール類、脂肪族アルコール類とプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとの反応生成物等のノニオン性界面活性剤等の公知の界面活性剤が例示されうる。これらの界面活性剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用しても良い。

[0034] 重合反応に用いられる重合開始剤としては、例えば、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物が例示されうる。

[0035] 重合反応において、重合開始剤とともに用いられる重合開始助剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、硫酸第一鉄7水塩、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム等が例示されうる。

[0036] 乳化液に含まれる単量体混合物と水の重量比としては、単量体混合物100重量部に対して、水20重量部以上300重量部以下が好ましく、40重量部以上200重量部以下がより好ましい。単量体混合物100重量部に対して、水20重量部以上300重量部以下であることにより、重合体ラテックス中に含まれるミクロンサイズの粒子を低減することができる。一方、単量体混合物100重量部に対して、水が20重量部を下回る場合、または300重量部を超える場合には、0.5 μm 以上20 μm 以下の液滴径を有した乳化液を安定供給することができなくなり、重合体ラテックス中に含まれ

るミクロンサイズの粒子を低減する効果が低くなる。

[0037] (メタ) アクリル系重合体の製造または (メタ) アクリル系多層構造重合体の多段重合の第一段目の重合は、単量体混合物 (A-1) の重量に対する界面活性剤 (EM-1) の重量の比率、(EM-1) の重量 / (A-1) の重量が 7.0×10^{-3} より小さい乳化液を反応器に供給することにより行われることが好ましく、 6.13×10^{-3} 以下の乳化液を反応器に供給することにより行われることがより好ましい。(EM-1) の重量 / (A-1) の重量が 7.0×10^{-3} 以上である場合には、数 μm ~ 数 $10 \mu\text{m}$ のミクロンサイズの粒子が増える傾向にあり、(メタ) アクリル系多層構造重合体のラテックスを濾過フィルターを用いて濾過する場合には、濾材が目詰まりしやすく、濾材ライフが短くなる傾向があるうえ、異物の少ない外観性良好なアクリル系樹脂フィルムが得られにくくなる。また、(EM-1) の重量 / (A-1) の重量の下限値は、特に限定されないが、例えば、 1.0×10^{-3} 以上、または 1.20×10^{-3} 以上であってもよい。ここで、(A-1) および (EM-1) における 1 とは、前記多段重合のうち第一段目の 1 を示す。

[0038] (メタ) アクリル系多層構造重合体の多段重合の第二段目以降の重合は、単量体混合物 (A-n) の重量に対する界面活性剤 (EM-n) の重量の比率 [n は、前記多段重合のうち第一段目を 1 として数えた重合体層の順番を表し、n は 2 以上の整数を示す]、(EM-n) の重量 / (A-n) の重量が 5.0×10^{-3} より大きい乳化液を反応器に供給することにより行われることが好ましい。また、(EM-n) の重量 / (A-n) の重量が 5.45×10^{-3} 以上、 5.82×10^{-3} 以上、 6.36×10^{-3} 以上、 8.36×10^{-3} 以上、 9.09×10^{-3} 以上の乳化液を反応器に供給することにより行われることが、この順により好ましい。(EM-n) の重量 / (A-n) の重量が 5.0×10^{-3} 以下となる場合には、数 μm ~ 数 $10 \mu\text{m}$ のミクロンサイズの粒子が増える傾向にあり、より高いレベルで、濾過フィルターの濾材ライフと、異物の少ない外観性良好なアクリル系樹脂フィルムの品質を両立させることができなくなる。また、(EM-n) の重量 / (A-n) の

重量の上限値は、特に限定されないが、例えば、 10.0×10^{-3} 以下、または 9.20×10^{-3} 以下であってもよい。

[0039] 少なくとも、単量体混合物、水、および界面活性剤を有する乳化液を反応器に供給して単量体混合物の重合を行う場合、(メタ)アクリル系重合体の製造または(メタ)アクリル系多層構造重合体の多段重合の第一段目の重合の前には、反応器には予め、乳化液として含まれる単量体混合物100重量部に対して0.001重量部以上1.5重量部以下の界面活性剤を水と共に仕込んでいることが好ましい。

[0040] 乳化液を反応器に供給する界面活性剤と、反応器に予め仕込まれた界面活性剤とが両方存在することによって、異物の原因となるミクロンサイズの粒子、および、反応器や攪拌翼に付着する可能性のある数 $100 \mu\text{m}$ ～数 mm の粗大な樹脂塊の発生を抑制することができる。

[0041] 乳化液は、単量体混合物と水の界面張力の関係に基づき、W/O型、O/W型の何れかの分散構造で存在することが考えられるが、特に、水中に単量体混合物の油滴が分散したO/W型を(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体ラテックス中のミクロンサイズの粒子を低減させるうえで好適に用いることができる。

[0042] 乳化液の乳化液滴径は、直径で $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 未満の範囲であり、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 未満の範囲であることがより好ましい。乳化液の乳化液滴径の直径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 未満であると、(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体ラテックス中のミクロンサイズの粒子の数を少なくすることができ、その結果、(メタ)アクリル系重合体または多層構造重合体の製造時に濾過フィルターを用いても、その濾材ライフを長くすることが可能な多層構造重合体を得ることができる。さらには、(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体を含むアクリル系樹脂フィルムの外観性も優れたものとすることができる。一方、乳化液滴径の直径が $20 \mu\text{m}$ 以上であると、(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体ラテックス中のミクロンサイ

ズの粒子が増える傾向にあり、濾過フィルターの濾材ライフと、異物の少ない外観性良好なアクリル系樹脂フィルムの品質とを両立することが難しくなる。

[0043] 乳化液の乳化液滴径は、例えば、日機装株式会社製のMICROTRAC MT3300EXIIを用いて、乳化液滴径を計測し、体積平均粒子径として求めることができる。その場合の測定条件は、単量体混合物として使用したモノマーの屈折率を用い、透過モードで20秒間測定し、3回測定の平均値として乳化液滴径を求めることができる。乳化液を含んだ試料の循環条件は流速20%、超音波出力30Wで60秒間である。

[0044] 乳化液を調整する方法としては、前記の範囲の乳化液滴径が得られれば、いずれの方法でも構わないが、例えば、攪拌翼を有する攪拌機、ホモジナイザー、ホモミキサー、循環ポンプを用いる方法、また、邪魔板機構を有する流体配管を通過させる方法、高速回転ローターと噛み合うステーター内を通過させてせん断力を与える方法などが挙げられる。この中でも特に、安定して所望の乳化液滴径を調整できる観点から、高速回転ローターと噛み合うステーター内を通過させてせん断力を与える方法が好ましい。

[0045] (メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスに含まれる、金属や繊維等の製造環境に起因する異物、乳化重合の過程で正規のラテックス粒子とは別に副生するミクロンサイズの粒子、およびその凝集体等を取り除くため、(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスを濾過フィルターに通過させることが好ましい。このとき、濾過精度1 μ m以上20 μ m以下の濾過フィルターに通過させることが好ましく、濾過精度1 μ m以上10 μ m以下の濾過フィルターに通過させることがより好ましい。濾過精度1 μ m以上20 μ m以下の濾過フィルターに通過させることによって、異物の少ないアクリル系樹脂フィルムを得ることができ、その生産性も高くすることができる。濾過精度が20 μ mを超える場合には、ミクロンサイズの粒子、およびその凝集体を重合体のラテックスから効果的に取り除くことができず、異物の少ないアク

リル系樹脂フィルムを得ることができなくなる。一方、濾過精度が $1\ \mu\text{m}$ より小さい場合には、数 μm ～数 $10\ \mu\text{m}$ のミクロンサイズの粒子を取り除くことは可能となるものの、頻繁に濾材が目詰まりし、大きく生産性を低下させるため好ましくない。

[0046] 濾過フィルターは、2段以上設けることが好ましい。また、2段以上の濾過フィルターは、(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスの流れ方向に直列に接続して設けることが好ましい。上流側の濾過フィルターが予備、下流側の濾過フィルターがメインのフィルターとして機能する。メインの濾過フィルターの上流側に予備濾過用の濾過フィルターを設けることで、予め粗大な異物を取り除き、濾過精度の小さなメインの濾過フィルターにかかる目詰まり負荷を軽減し、目的とする濾過精度を維持しながら濾材ライフを長くすることができる。また、乳化重合の過程で副次的に生成するミクロンサイズの粒子を一部除去することができ、濾過効率を向上させることができる。濾過フィルターの段数の上限値は、特に限定されないが、例えば3段以下である。

[0047] 濾過フィルターは、金属を用いたウェッジワイヤーや焼結金網、テフロン(登録商標)などを用いた膜、不織布を用いた濾布等が挙げられるが、濾材ライフ、コストの観点から不織布を用いた濾布を好適に使用することができる。

[0048] 濾過フィルターの段数は、例えば、カートリッジに複数本のロールタイプフィルターを内蔵した濾過フィルターのように、濾過フィルターとして一体となったものを1段と数える。

[0049] 濾過設備としては、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下の濾過精度を有し、目的とする異物を捕集する機能を有していれば、特に限定されるものではないが、濾過面積、濾材交換、ハウジング設備の洗浄性の観点から、カートリッジタイプの濾過フィルターが好ましい。カートリッジタイプの濾過フィルターとしては、プリーツタイプ、メンブレンタイプ、糸巻きタイプ、ロールタイプ等が例示されうるが、必要な $1\ \mu\text{m}$ 以下のラテックス粒子を通過させ、ミクロ

ンサイズの粒子のみを捕捉する分級性、濾材ライフの観点から、特に繊維径の異なる数種類の不織布をロール状に形成したロールタイプの濾過フィルターを好適に用いることができる。

[0050] 濾材の材質としては、ナイロン、ポリオレフィン、グラスファイバーなどが例示されうるが、濾過精度、コスト、また、濾材の破損なくロングラン性に優れている等の観点から、ポリプロピレンを好適に使用することができる。

[0051] (メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスを、濾過精度 $75\mu\text{m}$ のメッシュで濾過し、ポリマー固形分濃度が $0.2\text{wt}\%$ の水溶液となるよう水で調整した場合、前記水溶液 20ml 中に含まれる、粒子径 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の粒子数は、 $5,000$ 個未満であることが好ましい。粒子径 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の粒子数が $5,000$ 個以上である場合には、濾過フィルターの濾材ライフと、異物の少ない外観性良好なアクリル系樹脂フィルムの品質を両立することが難しくなり、工業的なアクリル系樹脂フィルムの製造方法としては充分ではない。

[0052] (メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックス中に含まれる、粒子径 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の粒子数は、例えば、光遮断式粒子検出器、液中微粒子計数器より構成されるパーティクルカウンター測定システムに、一定濃度に調整した重合体のラテックス水溶液を送液することによって計測することができる。なお、測定結果は任意の粒径区分の数値として表される。光遮断式粒子検出器としては、リオン株式会社製のKS-65、液中微粒子計数器としては、リオン株式会社製のKL-11Aを用い、粒子径 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の範囲の粒子数として求めることができる。

[0053] 特に、粒子径 $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の範囲の粒子数を選択的に計測する理由は、濾過フィルターの濾材ライフと、異物の少ない外観性良好なフィルムの品質を高いレベルで両立するにあたり、数 μm 以上数 $10\mu\text{m}$ 以下の大きさのミクロンサイズの粒子数が大きく影響するためである。

- [0054] 熱可塑性樹脂に（メタ）アクリル系重合体、または多層重合体粒子を配合する場合には、加工機での熱可塑性樹脂との混合、分散が容易である点から粉体の状態で供給されることが好ましい。（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスを粉体にするにより、（メタ）アクリル系多層構造重合体を得ることができる。
- [0055] （メタ）アクリル系重合体、または（メタ）アクリル系多層構造重合体は以下の工程によって製造されることが好ましい。
- [0056] 例えば、（１）重合体のラテックスを塩析剤で凝固し、凝固スラリーとして取得する工程、（２）凝固スラリーを熱処理し、熱処理スラリーとして取得する工程、（３）熱処理スラリーを脱水、洗浄し、脱水樹脂として取得する工程、（４）脱水樹脂を乾燥し、粉体として取得する工程、の４工程に大別される。
- [0057] （１）の工程では、（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスを塩析剤と接触させることによって、ラテックス粒子を凝集肥大させた凝固スラリー粒子として取得することができる。塩析剤としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、よう化カリウム、よう化リチウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、塩化カルシウム、硫酸第一鉄、塩化マグネシウム、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硫酸アルミニウム等の無機塩類、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸類、酢酸、ギ酸等の有機酸の塩類を単独、または混合したものを用いることができる。これらの中でも、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム等を好適に用いることができる。
- [0058] （２）の工程では、（１）の工程で得られる凝固スラリー粒子の大きさは、粉体としてハンドリング可能なサイズを考慮すれば充分ではないため、（１）の工程で得られた凝固スラリー粒子に対して、更に熱を加え、熱処理をすることができる。これによって、更に大きな熱処理スラリー粒子として取

得することができる。前記熱処理の温度は、60℃以上120℃以下の範囲で設定されることが好ましく、100℃以上の温度で熱処理する場合には、沸騰の影響を避けるため、密閉式の加圧熱処理設備を用いて、加圧下で熱処理を行うことが好ましい。

[0059] (3)の工程では、(2)の工程で得られた熱処理スラリーを脱水濾布に送液し、減圧、または遠心条件下で脱水することによって、粒子(脱水樹脂)と水溶媒とを分離する。

[0060] ここで、粒子(脱水樹脂)に残存する界面活性剤や塩析剤、および、それらの塩は、アクリル系樹脂フィルムの熱安定性や着色性に影響する可能性があるため、水溶媒等で希釈、洗浄するなどして、できるだけ取り除くことが好ましい。

[0061] (4)の工程では(3)の工程で得られた脱水樹脂を乾燥し、実際に粉体として取り出す工程である。粉体に残存する水分や揮発分は、アクリル系樹脂フィルムの製造時に、フィルムの発泡やダイラインの原因となるため、できる限り乾燥させて取り除くことが好ましい。乾燥温度については特に制限はないが、粉体を構成する樹脂の軟化による合一や過熱面への付着の観点から、樹脂の温度が軟化点温度以下を維持することが好ましい。

[0062] (メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスを粉体にする工程は、例えば、空気中の浮遊異物のような製造環境起因の異物の混入を防ぐ目的から、可能な限り密閉環境下で製造されることが好ましい。(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスを粉体にする各工程は、バッチ式、連続式などが想定されうるが、製造工程の数の分だけ、異物混入の頻度が増える可能性があることから、可能な限り製造工程を減らすことが望ましく、バッチ式の方が好ましい。例えば、製造工程が増えることで、工程間を結ぶ輸送配管の数が多くなったり、輸送配管が長い場合やエルボ一部など構造上屈曲部が存在する場合、あるいは、フランジなど接合箇所が多い場合には、これらのデッドスペース部に樹脂の劣化物や設備起因の微細な金属等が滞留、蓄積する傾向があ

り、これらは洗浄によっても充分に取り除くことが難しく、異物の少ないアクリル系樹脂フィルムを得るにあたっては好ましくない。

[0063] (メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスを凝固、熱処理、脱水、洗浄、および乾燥の何れかの工程のうち、異物混入の頻度を低減する観点から、少なくとも2つ以上の工程を同一の密閉式設備で製造することが好ましい。例えば、凝固・熱処理、凝固・熱処理・脱水、凝固・熱処理・脱水・洗浄、凝固・熱処理・脱水・洗浄・乾燥、熱処理・脱水・洗浄・乾燥、脱水・洗浄・乾燥、洗浄・乾燥、をそれぞれ同一の密閉式設備で製造する方法などが挙げられる。具体的には、温調ジャケットを有する反応槽に凝固剤水溶液を仕込み、ラテックスを投入して凝固スラリーを作製後、そのままジャケット加熱して熱処理スラリーを製造する方法や、乾燥機に濾過機能を付与し、脱水、洗浄、乾燥を一台の設備で行う方法などが挙げられるが、必ずしもこれらの方法に限定されるものではない。

[0064] [アクリル系樹脂組成物]

本発明で用いられるアクリル系樹脂組成物は、アクリル系樹脂を基材樹脂とするところ、当該アクリル系樹脂は、(メタ)アクリル系の熱可塑性樹脂であれば、特に限定されない。ここで、(メタ)アクリル系樹脂とは、アクリル系樹脂またはメタクリル系樹脂のいずれも含む意味に用いる。透明性、低複屈折性等の光学特性に優れる観点からは、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン-メタクリル酸メチル樹脂等の(メタ)アクリル系樹脂、および、そのイミド環化、ラクトン環化、メタクリル酸変性等により改質された耐熱性の(メタ)アクリル系樹脂等が好適に例示されうる。また、これらを2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0065] 本発明で用いられる(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体を含有するアクリル系樹脂組成物の成形においては、射出成形、溶融押出成形、溶剤キャスト成形等、種々の成形方法への適用が可能であるが、特に、良好な外観性を有する光学部材を実現できる観点から、溶融押出成形が適切である。

[0066] [アクリル系樹脂フィルム]

本発明のアクリル系樹脂フィルムの製造方法について以下で説明するが、かかる製造方法は必ずしもこれらに限定されるものではない。

[0067] アクリル系樹脂フィルムは、(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体を含有するアクリル系樹脂組成物を前記の成形方法を用いて成形することにより得られる。それぞれの成形方法により得られたフィルムは、射出成形フィルム、溶融押出フィルム、溶剤キャストフィルム等と称される。(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体を含有するアクリル系樹脂組成物は、例えば、(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体をアクリル系樹脂組成物と溶融混練することにより得られる。溶融混練する工程は、溶融押出設備で行われる。ここで、溶融押出設備とは、押出機に原料が投入されてから溶融樹脂が吐出されるまでの設備全般を指し、具体的には、原料投入用ホッパー、押出機スクリーを配備したシリンダー、真空ベント、押出機ヘッド、ブレーカープレート、アダプター、ギアポンプ、ポリマーフィルター、単管、Tダイ等が含まれる。

[0068] アクリル系樹脂フィルムにおける(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体の配合量は、アクリル系樹脂と(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体の総和100重量部に対し、5重量部以上70重量部以下が好ましく、10重量部以上50重量部以下がより好ましい。配合量が70重量部を超える場合は、アクリル系樹脂フィルムのフィルム強度は充分であるが、フィルムの耐熱性や表面硬度といった品質が低下する、また、(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体の粉体から持ち込まれる異物の絶対量が増えることから、外観性良好なアクリル系樹脂フィルムが得られにくくなる。配合量が5重量部未満の場合には、目的とするフィルム強度が得られにくくなる。

[0069] アクリル系樹脂組成物には、アクリル系樹脂、および(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体の他、要求されるフィルム

品質に応じて、適宜、公知の配合剤を添加することができる。例えば、抗酸化剤、紫外線吸収剤、滑材、可塑剤、離型剤、ブロッキング防止剤、艶消剤、帯電防止剤、加工助剤、着色剤等が例示されうる。これらは1種類で用いても良く、2種類以上を併用しても構わない。

[0070] アクリル系樹脂フィルム成形は、まず、アクリル系樹脂と（メタ）アクリル系重合体または（メタ）アクリル系多層構造重合体、および配合剤からなるアクリル系樹脂組成物を押出機内に供給し、熔融混練した樹脂をダイから吐出させることによって樹脂ストランドを得、ペレタイザーによって適切な粒度にカットして予備混練ペレットを得る。ここで、押出機としては、単軸押出機、同方向噛合型二軸押出機、同方向非噛合型二軸押出機、異方向噛合型二軸押出機、異方向非噛合型二軸押出機、多軸押出機などの各種押出機を用いることができるが、原料樹脂を均一に混合、分散させる観点から、同方向噛合型二軸押出機を使用することが好ましく、押出機内における樹脂滞留部が少なく押出中における樹脂の熱劣化を防止できる観点から、単軸押出機を使用することが好ましい。また、使用するスクリューは一般的なフルフライト構成のものを用いることができるが、必要に応じて特殊な混練機構を持たせても良い。また、熔融樹脂中の残存揮発分や加熱に伴う分解物を除去する目的から、ベント機構を有する押出機が好ましい。

[0071] 得られた予備混練ペレットを用い、先端にTダイ設備を有した押出機を用いてアクリル系樹脂フィルムを製膜する方法について説明する。ここで、予備混練ペレットは、押出機の原料供給口に取り付けられたホッパーを介して押出機内に供給される。ホッパーは乾燥機構を持つことが好ましく、予備混練ペレット中の水分を取り除いた状態で押出機内に供給することが、得られるアクリル系樹脂フィルムにおける発泡を防止する観点から重要である。

[0072] また、押出機などの熔融手段により得られた熔融樹脂は、ギアポンプを用いてTダイに供給されることが好ましい。これは、ギアポンプを用いることで、押出機における吐出量変動が吸収され、供給の定量性が向上することからフィルム膜厚を安定化させる効果があるためである。

- [0073] ギアポンプから定量的に供給された溶融樹脂、或いは押出機などの溶融手段から直接供給された溶融樹脂は、例えば、管状の流路を通過しTダイに供給され、Tダイからフィルム状に吐出され、冷却固化後、ロール状に巻き取られてアクリル系樹脂フィルムとして得られる。
- [0074] ここで、異物除去の目的のため、溶融押出設備内にポリマーフィルターなる異物濾過設備を含むことが好ましい。溶融押出設備内部の、特にギアポンプからTダイまでの樹脂流路中、或いはギアポンプなどを介さない場合は溶融手段（溶融押出機）からTダイまでの樹脂流路中に設けることが好ましい。
- [0075] 溶融手段（溶融押出機）からTダイまでの樹脂流路中にポリマーフィルターを設けることにより、金属、繊維といった製造環境起因の異物を捕集して、異物の少ない外観性良好なアクリル系樹脂フィルムを得ることができる。例えば、アクリル系樹脂フィルムの原料樹脂に含まれる（メタ）アクリル系重合体または（メタ）アクリル系多層構造重合体の製造環境に起因した異物が含まれる場合に、当該異物を捕集することができる。
- [0076] 溶融手段（溶融押出機）からTダイまでの樹脂流路中に設けるポリマーフィルターの種類としては、リーフディスク型フィルター、キャンドル型フィルター、パック型フィルター等が挙げられるが、特に、耐圧性に優れ、濾過面積を確保して、濾過精度とフィルターライフのバランスを良好に取れる観点から、リーフディスク型フィルターが好ましい。
- [0077] また、上記ポリマーフィルターは、予備混練ペレット製造、およびアクリル系樹脂フィルム製造のいずれの溶融手段に設けても良く、また、その両方に設けても良い。
- [0078] 溶融押出設備中に設けられるポリマーフィルターは、濾過精度1 μm 以上20 μm 以下であることが好ましく、3 μm 以上10 μm 以下であることがより好ましい。濾過精度1 μm 以上20 μm 以下であることにより、外観性良好なアクリル系樹脂フィルムが得られ、かつそのアクリル系樹脂フィルムの製造において、ポリマーフィルターが閉塞する危険等がなく高い生産性が

得られるため好ましい。濾過精度が20 μm を超える場合は、アクリル系樹脂フィルム表面の光学的歪みに影響する大きさの異物を捕集することが困難となるため、外観性良好なアクリル系樹脂フィルムが得られなくなる。一方、濾過精度が1 μm 未満の場合には、極めて短い時間でポリマーフィルターが閉塞し、昇圧によって濾材が破れたりする危険があるほか、フィルター交換を必要とするため生産性が低下して好ましくない。更に、圧力損失の関係からポリマーフィルター内で溶融樹脂が滞留しやすくなり、対象樹脂が熱安定性に劣る場合にはゲル状の異物が形成されたり、(メタ)アクリル系重合体粒子または多層重合体粒子と熱可塑性樹脂との相溶性が充分でない場合には、滞留、過熱によって(メタ)アクリル系重合体粒子または多層重合体粒子が凝集体を形成して異物の原因になり、好ましくない。

[0079] 前記の製造方法により得られたアクリル系樹脂フィルムは、フィルム強度や光学特性に代表される品質の向上のため、必要に応じて、延伸工程を加えることができる。延伸工程は、前記の製造方法により得られたフィルムを長手方向に延伸する縦延伸工程、および、縦延伸工程を経たフィルムを横方向に延伸する横延伸工程を順に行う逐次二軸延伸、ならびに、前記製造方法により得られたフィルムを長手方向に延伸しながら、同時に横方向にも延伸する同時二軸延伸などが挙げられる。

[0080] 前記延伸工程により延伸されたフィルムは、必要に応じて所定のフィルム幅となるよう端部をスリットし、巻き取り機を通じてロール状に巻き取ってもよい。

[0081] ミクロンサイズの粒子は、架橋弾性層を含む(メタ)アクリル系重合体または(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスの製造中に形成される場合もあることから、ポリマーフィルター通過時には溶融押出の樹脂圧やせん断力によって変形し、粒子の大きさと同じか、あるいは、それ以下のポリマーフィルターの濾過精度に対しても、目開きを通過してしまう可能性がある。そのため、ミクロンサイズの粒子は、高度なポリマーフィルターの濾過精度でも取り除くことが難しい。

[0082] したがって、数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ のミクロンサイズの粒子を（メタ）アクリル系重合体または（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスの製造段階で予め抑制するか、濾過フィルターで取り除いておくことが必要であり、得られるアクリル系樹脂フィルムの外観性を高いレベルで満足する上で、本開示の技術は極めて重要なものである。

実施例

[0083] 本発明を実施例等に基づき、更に詳細に説明するが、これらはいずれも例示的なものであり、本発明の内容はこれらに限定されるものはない。また、実施例中の「部」とは、（メタ）アクリル系重合体または多層構造重合体を構成する単量体混合物の総和を 100 重量部とした場合の重量分率を示す。

[0084] 実施例および比較例で用いた原料の内容は以下のとおりである。単量体混合物は、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジル、およびメタクリル酸を用いた。多官能性単量体は、メタクリル酸アリルを用いた。連鎖移動剤は、 t -ドデシルメルカプタンを用いた。重合開始剤は、 t -ブチルヒドロパーオキシドを用いた。界面活性剤は、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム（SDS）、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム（SDP）、ラウリル硫酸ナトリウムを用いた。重合開始助剤は、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、硫酸第一鉄 7 水塩、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムを用いた。なお、実施例、および比較例に記載の各物性の測定方法は次の通りである。

[0085] <（メタ）アクリル系重合体および（メタ）アクリル系多層構造重合体の粒子径>

（メタ）アクリル系重合体の粒子径および（メタ）アクリル系多層構造重合体の粒子径は以下のとおり測定した。ただし、（メタ）アクリル系多層構造重合体の粒子径は、 2 層以上の重合体層のうち架橋弾性層を与える重合体層のラテックスの状態で計測した。計測およびレーザー回折・散乱式の粒子径分布測定装置である、日機装株式会社製のMICROTRAC UPA150を用いて、 546nm の波長域で測定し、体積平均粒子径として求めた

。

[0086] <重合転化率>

(メタ) アクリル系重合体および(メタ) アクリル系多層構造重合体の重合転化率を以下の方法で求めた。得られた(メタ) アクリル系重合体または(メタ) アクリル系多層構造重合体のラテックスの一部を採取・精秤し、熱風乾燥機中で120℃、1時間乾燥させ、乾燥後の重量を固形成分として精秤した。続いて、乾燥前に対する乾燥後の精秤結果の比率をラテックス中の固形成分比率として求めた。最後に、この固形成分比率を用いて、以下の計算式から重合転化率を求めた。なお、この計算式では連鎖移動剤は仕込みの単量体として取り扱った。

(重合転化率%) = [(仕込み原料総重量 × 固形成分比率 - 水および単量体を除く原料総重量) / 仕込み単量体重量] × 100

[0087] <乳化液滴径>

日機装株式会社製のMICROTRAC MT3300EXIIを用いて、乳化液滴径を計測し、体積平均粒子径として求めた。単量体混合物として使用したモノマーの屈折率を用い、透過モードで20秒間測定し、3回測定の平均値として乳化液滴径を求めた。乳化液を含む試料の循環条件は流速20%、超音波出力30Wで60秒間とした。

[0088] <ラテックス中の異物数 (マイクロスケール量) >

ラテックス中の異物数を便宜上、マイクロスケール量と称する場合がある。ラテックスの異物数は、光遮断式粒子検出器としてリオン株式会社製のKS-65、液中微粒子計数器としてリオン株式会社製のKL-11Aより構成されるパーティクルカウンター測定システムに、一定濃度に調整したラテックス水溶液を送液することによって計測した。測定結果は任意の粒径区分の数値として表わすことができるが、2 μm以上10 μm未満の範囲の粒子数として求めた。また、その粒子数を以下のとおり評価した。A : 5,000個未満、B : 5,000個以上10,000個未満、C : 10,000個以上15,000個未満、D : 15,000個以上

[0089] 以下、具体的なマイクロスケール量の測定要領について説明する。まず、ラテックス中において、測定用のセルを詰まらせる可能性のある粗大な樹脂スケール塊を濾過精度 $75 \mu\text{m}$ のシフターメッシュで濾過した後、ラテックスに水を加え、ポリマー固形分濃度が $0.2 \text{ wt}\%$ となるよう水で調整して水溶液とした。続いて、調整した前記水溶液 20 ml を前記パーティクルカウンター測定システムに送液し、前記水溶液 20 ml 中に含まれる粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の範囲の粒子数として計測した。

[0090] <濾過フィルターの濾材ライフ>

予め濾過精度 $75 \mu\text{m}$ のシフターメッシュで予備濾過した（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスを、送液ポンプを用いて濾過フィルターを通過させた。濾過フィルターの前後に圧力計を設置し、目詰まり性を差圧で管理した。送液開始から初期流量の $1/5$ となるまでの時間を差圧から逆算して求め、濾材ライフと定義した。なお、複数の濾過フィルターを直列に接続する場合には、最も下流側の濾過フィルターの濾材ライフで定義した。

[0091] <フィルム膜厚>

アクリル系樹脂フィルムの膜厚は、株式会社ミットヨ製のデジマティックインジケーターを用いて測定した。

[0092] <フィルム中の異物数>

アクリル系樹脂フィルム中の異物の数は、株式会社キーエンス社製のマイクロスコープVHX-1000を使用し、以下の要領にて測定した。対象となるA4サイズのアクリル系樹脂フィルムに対して、照度 4200 lux の光源を照射しながら、目視にて光学的歪みを与える全ての異物をマジックで丸付けした。続いて、フィルム下方から光源を透過させ、丸付けされた全ての異物に対して、 100 倍の倍率にて異物観察を行い、フィルム中に練り込まれた異物数をカウントした。なお、フィルム表面の付着ゴミ、フィルム搬送時のキズなど、練り込み異物以外の欠陥は数から省いた。A4サイズで得られた異物数を単位 m^2 換算し、 m^2 あたりのフィルム異物数として算出した。

[0093] (実施例 a : (メタ) アクリル系単層重合体のラテックス a の製造)

以下の組成の原料を、攪拌翼を有するガラス製反応器に仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 40℃ に昇温した。

原料 :	(部)
イオン交換水	200
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (SDS)	0.2
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.004
硫酸第一鉄 7 水塩	0.001
ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム	0.11

[0094] 続いて、メタクリル酸メチル 4.5 部、アクリル酸ブチル 40.5 部、メタクリル酸アリル 0.225 部、t-ブチルヒドロパーオキサイド 0.0243 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (SDS) 0.054 部、イオン交換水 35 部からなる混合液に、プライミクス株式会社製のホモミキサー T.K. ロボミックスを用い、回転数 5500 rpm にて 10 分間せん断を加え、乳化液を調整した。

[0095] 乳化液滴径は 7.2 μm であった。該乳化液を毎時間あたり (1 時間あたり) 20 部の供給速度でガラス製反応器に連続的に仕込み、仕込み終了後に 60 分間の重合を行った。得られた単層重合体のラテックス a に含まれる単層重合体は、架橋弾性体であり、粒子径は 120 nm、重合転化率は 99% であった。また、単層重合体のラテックス a のマイクロスケール量は 4,800 個であった。

[0096] ここで、単量体混合物 (A-1) であるメタクリル酸メチルおよびアクリル酸ブチルは合わせて 45 部であり、(A-1) と共に供給する界面活性剤 (EM-1) であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (SDS) は 0.054 部であることから、(A-1) の重量に対する (EM-1) の重量の比率、(EM-1) の重量 / (A-1) の重量は 1.20×10^{-3} であった。

[0097] (実施例 b および c ならびに比較例 d および e : (メタ) アクリル系単層重合体のラテックス b ~ e の製造)

前記（メタ）アクリル系単層重合体のラテックス a の製造において、単量体混合物（A-1）と共に供給する界面活性剤（EM-1）であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム（SDS）を表 1 に示す量に変更した以外は、（メタ）アクリル系単層重合体のラテックス a と同様の方法にて、（メタ）アクリル系単層重合体のラテックス b～e を製造した。得られた単層の重合体のラテックス b～e に含まれる単層重合体は、架橋弾性体であり、粒子径はすべて 120 nm、重合転化率は 98%以上 100%以下の範囲であった。

[0098] また、乳化液滴径、（メタ）アクリル系単層重合体のラテックスのミクロスケール量、および単量体混合物（A-1）の重量に対する界面活性剤（EM-1）の重量の比率、（EM-1）の重量 / （A-1）の重量は表 1 に示すとおりであった。

[0099] （実施例 f、g および h ならびに比較例 i および j : （メタ）アクリル系単層重合体のラテックス f～j の製造）

前記（メタ）アクリル系単層重合体のラテックス A の製造において、単量体混合物（A-1）と共に供給する界面活性剤（EM-1）であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム（SDS）をポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム（SDP）に変更し、その量を表 1 に示す量に変更した以外は、（メタ）アクリル系単層重合体のラテックス A と同様の方法にて、（メタ）アクリル系単層重合体のラテックス f～j を製造した。得られた単層の重合体のラテックス f～j に含まれる単層重合体は、架橋弾性体であり、粒子径はすべて 120 nm、重合転化率は 98%以上 100%以下の範囲であった。

[0100] また、乳化液滴径、（メタ）アクリル系単層重合体のラテックスのミクロスケール量、および単量体混合物（A-1）の重量に対する界面活性剤（EM-1）の重量の比率、（EM-1）の重量 / （A-1）の重量は表 1 に示すとおりであった。

[0101]

[表1]

	単層重合体のラテックス	1層目				(EM-1)の重量 / (A-1)の重量	ミクロスケール量 (2-10 μm)	粒子径 [nm]
		乳化液滴径 [μm]	単量体混合物 (A-1) [部]	界面活性剤 (EM-1) [部]	種類			
実施例 a	a	7.2	45	0.054	SDS	1.20×10^{-3}	4800	120
実施例 b	b	5.4	45	0.108	SDS	2.40×10^{-3}	3400	120
実施例 c	c	4.2	45	0.216	SDS	4.80×10^{-3}	3200	120
比較例 d	d	3.3	45	0.378	SDS	8.40×10^{-3}	14000	120
比較例 e	e	3.1	45	0.54	SDS	1.20×10^{-2}	15000	120
実施例 f	f	10.7	45	0.069	SDP	1.53×10^{-3}	3500	120
実施例 g	g	8.9	45	0.138	SDP	3.07×10^{-3}	3000	120
実施例 h	h	7.6	45	0.276	SDP	6.13×10^{-3}	3800	120
比較例 i	i	7.1	45	0.414	SDP	9.20×10^{-3}	8000	120
比較例 j	j	6.5	45	0.69	SDP	1.53×10^{-2}	20000	120

※ SDS: ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、SDP: ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム

[0102] 表1に示すように、(EM-1)の重量/(A-1)の重量が 7.0×10^{-3} より小さい実施例a~c、およびf~hは、(EM-1)の重量/(A-1)の重量が 7.0×10^{-3} 以上の比較例d、e、iおよびjに対し、ミクロスケール量の個数が少なく、数 μm ~数 $10\mu\text{m}$ サイズのみクロン粒子を低減することができていることが明らかである。これにより(メタ)アクリル系重合体の製造時に濾過フィルターを用いても、その濾材ライフを長くすることができ、しいては、(メタ)アクリル系重合体を含有するアクリル系樹脂組成物を成形して得られるアクリル系樹脂フィルムの外観性も優れたものとするができることが分かる。

[0103] (実施例A：(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスAの製造)
以下の組成の原料を、攪拌翼を有するガラス製反応器に仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 40°C に昇温した。

原料：	(部)
イオン交換水	200
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(SDS)	0.2
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.004
硫酸第一鉄7水塩	0.001
ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム	0.11

[0104] 続いて、メタクリル酸メチル4.5部、アクリル酸ブチル40.5部、メタクリル酸アリル0.225部、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド0.0243部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(SDS)0.108部、イオン交換水35部からなる混合液に、プライミクス株式会社製のホモキサーT.K.ロボミックスを用い、回転数5500rpmにて10分間せん断を加え、乳化液を調整した。

[0105] 乳化液滴径は $5.4\mu\text{m}$ であった。該乳化液を毎時間あたり20部の供給速度でガラス製反応器に連続的に仕込み、仕込み終了後に60分間の重合を行った。得られたラテックスに含まれる多層構造重合体の1層目となる単層重合体は、架橋弾性体であり、粒子径は 120nm 、重合転化率は99%で

あった。また、当該得られたラテックスのマイクロスケール量は3,400個であった。

[0106] ここで、単量体混合物(A-1)であるメタクリル酸メチルおよびアクリル酸ブチルは合わせて45部であり、(A-1)と共に供給する界面活性剤(EM-1)であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(SDS)は0.108部であることから、(A-1)の重量に対する(EM-1)の重量の比率、(EM-1)の重量/(A-1)の重量は 2.40×10^{-3} であった。

[0107] 続いて、60℃に昇温し、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムを0.2部添加した。

[0108] その後、メタクリル酸メチル25.5部、アクリル酸ブチル2.2部、メタクリル酸ベンジル24.7部、メタクリル酸2.6部、t-ドデシルメルカプタン0.055部、t-ブチルヒドロパーオキシド0.151部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(SDS)0.09部、イオン交換水35部からなる混合液から、前記と同様の方法にて乳化液を調整した。

[0109] 乳化液滴径は3.4 μmであった。該乳化液を毎時間あたり20部の供給速度でガラス製反応器に連続的に仕込み、仕込み終了後60分間の重合を行い、2層の重合体層を有する(メタ)アクリル系多層構造重合体を含む多層構造重合体のラテックスAの重合を完結させた。得られた多層構造重合体のラテックスに含まれる多層構造重合体の重合転化率は99%であった。多層構造重合体のラテックスAのマイクロスケール量は10,500個であった。

[0110] ここで、多層構造重合体の2層目を構成する単量体混合物(A-2)であるメタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジル、およびメタクリル酸は合わせて55部であり、(A-2)と共に供給する界面活性剤(EM-2)であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(SDS)は0.09部であることから、(A-2)の重量に対する(EM-2)の重量の比率、(EM-2)/(A-2)は 1.64×10^{-3} であった。

[0111] (実施例B~E:(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスB~Eの製造)

前記（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスAの製造において、多層構造重合体の2層目を構成する単量体混合物と共に供給する界面活性剤（EM-2）の量を表2に示すように変更した以外は、（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスAの製造と同様の方法にて、（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスB～Eを製造した。得られたラテックスに含まれる多層構造重合体の1層目となる単層重合体を得るまでは、（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスAの製造と同様である。

[0112] 得られた多層構造重合体のラテックスB～Eの重合転化率は99%以上100%以下の範囲であった。多層構造重合体の2層目を形成する際に調製した乳化液の乳化液滴径、多層構造重合体のラテックスB～Eのマイクロスケール量は、表2に示すとおりであった。

[0113] また、単量体混合物（A-1）の重量に対する界面活性剤（EM-1）の重量の比率（EM-1）の重量／（A-1）の重量、単量体混合物（A-2）の重量に対する界面活性剤（EM-2）の重量の比率（EM-2）の重量／（A-2）の重量は表2に示すとおりであった。

[0114] （比較例F：（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスFの製造）
前記（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスAの製造において、1層目および2層目を構成する単量体混合物と共に供給する界面活性剤（EM-1）および（EM-2）の量をそれぞれ0.54部、0.10部に変更した以外は、（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスAの製造と同様の方法にて、（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスFを製造した。

[0115] 得られたラテックスFに含まれる多層構造重合体の1層目となる単層重合体は、架橋弾性体であり、粒子径は120nm、重合転化率は99%であった。また、（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスFの重合転化率は100%であった。

[0116] ここで、（メタ）アクリル系多層構造重合体のラテックスFの1層目および2層目を形成する際に調製した乳化液の乳化液滴径、多層構造重合体のラ

テックスFのミクロスケール量は表2に示すとおりであった。

[0117] また、単量体混合物(A-1)の重量に対する界面活性剤(EM-1)の重量の比率(EM-1)の重量/(A-1)の重量、単量体混合物(A-2)の重量に対する界面活性剤(EM-2)の重量の比率(EM-2)の重量/(A-2)の重量は表2に示すとおりであった。

[0118] (実施例G:(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスGの製造)
前記(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスAの製造において、1層目および2層目を構成する単量体混合物と共に供給する界面活性剤(EM-1)および(EM-2)をジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(SDS)からポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム(SDP)に変更し、表2に示す量に変更した以外は、(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスAの製造と同様の方法にて、(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスGを製造した。

[0119] 得られたラテックスGに含まれる多層構造重合体の1層目となる単層重合体は、架橋弾性体であり、粒子径は120nm、重合転化率は99%であった。また、(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスGの重合転化率は100%であった。

[0120] ここで、(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスGの1層目および2層目を形成する際に調製したの乳化液の乳化液滴径、多層構造重合体のラテックスGのミクロスケール量は表2に示すとおりであった。

[0121] また、単量体混合物(A-1)の重量に対する界面活性剤(EM-1)の重量の比率(EM-1)の重量/(A-1)の重量、単量体混合物(A-2)の重量に対する界面活性剤(EM-2)の重量の比率、(EM-2)の重量/(A-2)の重量は表2に示すとおりであった。

[0122] (実施例H~K:(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスH~Kの製造)

前記(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスGの製造において、2層目を構成する単量体混合物と共に供給する界面活性剤(EM-2)の量

を表2に示すように変更した以外は、(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスGの製造と同様の方法にて、(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスH~Kを製造した。

[0123] 得られたラテックスH~Kに含まれる多層構造重合体の1層目となる単層重合体は、架橋弾性体であり、粒子径は120nm、重合転化率は98%以上100%以下の範囲であった。また、(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスB~Eの重合転化率は99%以上100%以下の範囲であった。

[0124] 多層構造重合体のラテックスH~Kの1層目および2層目を形成する際に調製した乳化液の乳化液滴径、多層構造重合体のラテックスH~Kのミクロスケール量は、表2に示すとおりであった。

[0125] また、単量体混合物(A-1)の重量に対する界面活性剤(EM-1)の重量の比率(EM-1)の重量/(A-1)の重量、単量体混合物(A-2)の重量に対する界面活性剤(EM-2)の重量の比率(EM-2)の重量/(A-2)の重量は表2に示すとおりであった。

[0126] (比較例L：(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスLの製造)
前記(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスGの製造において、1層目および2層目を構成する単量体混合物と共に供給する界面活性剤(EM-1)および(EM-2)の量をそれぞれ0.59部、0.276部に変更した以外は、(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスGの製造と同様の方法にて、(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスLを製造した。

[0127] 得られたラテックスLに含まれる多層構造重合体の1層目となる単層重合体は、架橋弾性体であり、粒子径は120nm、重合転化率は99%であった。また、(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスLの重合転化率は99%であった。

[0128] 多層構造重合体のラテックスLの1層目および2層目を形成する際に調製した乳化液の乳化液滴径、多層構造重合体のラテックスLのミクロスケール

量は、表2に示すとおりであった。

[0129] また、単量体混合物 (A-1)の重量に対する界面活性剤 (EM-1) の重量の比率 (EM-1) の重量 / (A-1) の重量、単量体混合物 (A-2)の重量に対する界面活性剤 (EM-2) の重量の比率 (EM-2) の重量 / (A-2) の重量は表2に示すとおりであった。

[0130] [表2]

	多層構造重合体のラテックス	1層目							
		乳化液滴径 [μm]	単量体混合物 (A-1) [部]	界面活性剤 (EM-1)		(EM-1)の重量 / (A-1)の重量	ミクروسケール量 (2-10μm)		粒子径 [nm]
				[部]	種類		個	評価	
実施例A	A	5.4	45	0.108	SDS	2.40×10^{-3}	3400	A	120
実施例B	B	5.4	45	0.108	SDS	2.40×10^{-3}	3400	A	120
実施例C	C	5.4	45	0.108	SDS	2.40×10^{-3}	3400	A	120
実施例D	D	5.4	45	0.108	SDS	2.40×10^{-3}	3400	A	120
実施例E	E	5.4	45	0.108	SDS	2.40×10^{-3}	3400	A	120
比較例F	F	3.4	45	0.54	SDS	1.20×10^{-2}	15000	D	120
実施例G	G	7.6	45	0.276	SDP	6.13×10^{-3}	3800	A	120
実施例H	H	7.6	45	0.276	SDP	6.13×10^{-3}	3800	A	120
実施例I	I	7.6	45	0.276	SDP	6.13×10^{-3}	3800	A	120
実施例J	J	7.6	45	0.276	SDP	6.13×10^{-3}	3800	A	120
実施例K	K	7.6	45	0.276	SDP	6.13×10^{-3}	3800	A	120
比較例L	L	6.5	45	0.69	SDP	1.53×10^{-2}	20000	D	120

	多層構造重合体のラテックス	2層目						
		乳化液滴径 [μm]	2層目を構成する単量体混合物 (A-2) [部]	界面活性剤 (EM-2)		(EM-2)の重量 / (A-2)の重量	ミクروسケール量 (2-10μm)	
				[部]	種類		個	評価
実施例A	A	3.4	55	0.09	SDS	1.64×10^{-3}	10500	C
実施例B	B	2.1	55	0.18	SDS	3.27×10^{-3}	7000	B
実施例C	C	1.7	55	0.32	SDS	5.82×10^{-3}	4200	A
実施例D	D	1.4	55	0.46	SDS	8.36×10^{-3}	3900	A
実施例E	E	1.3	55	0.5	SDS	9.09×10^{-3}	3800	A
比較例F	F	3.4	55	0.1	SDS	1.82×10^{-3}	24000	D
実施例G	G	8.1	55	0.035	SDP	6.36×10^{-4}	7100	B
実施例H	H	6.5	55	0.069	SDP	1.25×10^{-3}	6300	B
実施例I	I	6.2	55	0.138	SDP	2.51×10^{-3}	5500	B
実施例J	J	5.8	55	0.3	SDP	5.45×10^{-3}	4200	A
実施例K	K	4.5	55	0.5	SDP	9.09×10^{-3}	3950	A
比較例L	L	6.2	55	0.138	SDP	2.51×10^{-3}	26000	D

※ SDS:ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、SDP:ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム

[0131] 表2に示すように、(EM-1)の重量 / (A-1)の重量が 7.0×10^{-3} より小さい実施例A~E、およびG~Kは、(EM-1)の重量 / (A-1)の重量が 7.0×10^{-3} 以上の比較例FおよびLに対し、1層目および2層目のいずれのミクروسケール量の個数も少なく、多層構造重合体の重

合時に数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ サイズのマクロン粒子を低減することができていることが明らかである。実施例A～E、およびG～Kの中でも、実施例C～E、JおよびKについては、(EM-2)の重量/(A-2)の重量が 5.0×10^{-3} より大きいため、特に、多層構造重合体の重合時に数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ サイズのマクロン粒子の低減の効果に優れていることが分かる。以上から、本発明によれば、多層構造重合体の製造時に濾過フィルターを用いても、その濾材ライフを長くすることができ、しいては、多層構造重合体を含むアクリル系樹脂フィルムの外観性も優れたものとすることができる。

[0132] [実施例1]

(メタ)アクリル系多層構造重合体の粉体(E-1)の製造)

(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスEを濾過精度 $75\mu\text{m}$ の金属濾材からなるシフターメッシュで濾過し、ラテックス中に含まれる粗大な樹脂塊を取り除いた。続いて、カートリッジ内に濾過精度 $5\mu\text{m}$ のロールタイプフィルターを7本内蔵した濾過フィルター(株式会社ロキテクノ社製SLSシリーズ)を2本直列に接続して2段式の濾過フィルターとし(濾過精度 $5\mu\text{m}$)、前記ラテックスを送液してフィルター濾過を行った。一定流量でラテックスが送液されることを確認した後、濾過後のラテックスをサンプリングし、評価をした。結果は表3に示すとおり、ミクロスケール量は300個であり、濾材ライフは10時間であった。

[0133] 続いて、濾過後のラテックスを用いて、(メタ)アクリル系多層構造重合体の粉体を取得する工程について説明する。前記ラテックス樹脂固形分100重量部に対して、7重量部の濃度17%の硫酸マグネシウム水溶液を、押出機構を有する円筒型ミキサーに同時投入することによって、凝固、混練、押出固化させ凝固スラリーを得た。得られた凝固スラリーを熱処理槽へ投入し、減圧下、温度 100°C の条件で加熱処理を行い熱処理スラリーを得た。続いて、熱処理スラリーを、脱水、洗浄、乾燥を同時に行うことのできる濾過乾燥機に投入し、ジャケット温度 90°C の条件で運転し、白色粉末状の(メタ)アクリル系多層構造重合体の粉体(E-1)を得た。

[0134] (アクリル系樹脂フィルムの製造)

グルタリイミド化変性ポリメタクリル酸メチル樹脂53部、前記(メタ)アクリル系多層構造重合体の粉体(E-1)47部、および、抗酸化剤(株式会社BASF社製イルガノックス1010)0.6部、紫外線吸収剤(株式会社ADEKA社製アデカスタブLAF70)0.8部を含む混合樹脂を、ベント機構を有する同方向噛み合い型40mmφ二軸押出機(株式会社日本製鋼社製TEX-44)にて押出混練し、フィルム製造に供する予備混練ペレットを得た。

[0135] 続いて、得られた予備混練ペレットを、Tダイを備えた65mmφ単軸押出機(東芝機械製SE-65)の原料供給口に備え付けられた乾燥型ホッパーに投入し、100℃で4時間乾燥後、単軸押出機に供給した。押出機で樹脂温度265℃になるよう溶融混練し、ギアポンプを介し、濾過精度5μmを有する4インチ径のリーフディスク型フィルター(株式会社日本精線製)、単管、Tダイへと溶融樹脂を押し出す。押し出した樹脂を、80℃に温調したキャストロール、80℃に温調した冷却ロールにて冷却固化させ、幅方向の平均厚み120μmのアクリル系樹脂フィルムを得た。

[0136] (アクリル系樹脂フィルムの評価)

得られたアクリル系樹脂フィルムを用い、前述の方法に基づき、単位m²当たりの異物数をカウントした。結果は表3に示すとおり、フィルム中の異物数は50個であった。

[0137] [実施例2]

(メタ)アクリル系多層構造重合体の粉体(K-1)の製造)

(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスEの代わりに(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスKを用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、白色粉末状の(メタ)アクリル系多層構造重合体の粉体(K-1)を製造した。濾過フィルター濾過後のラテックスKを評価した。結果は表3に示すとおり、ミクロスケール量は350個であり、濾材ライフは9時間であった。

[0138] (アクリル系樹脂フィルムの評価)

実施例 1 と同様の方法にてアクリル系樹脂フィルムを製造し、フィルム中の異物をカウントした。結果、フィルム中の異物数は 60 個であった。

[0139] [実施例 3]

((メタ) アクリル系多層構造重合体の粉体 (E-2) の製造)

濾過フィルター濾過の方法を、上流側から濾過精度が 5 μm 、3 μm 、2 μm となる直列 3 段式の濾過フィルター (濾過精度 2 μm) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法にて、(メタ) アクリル系多層構造重合体の粉体 (E-2) を製造した。濾過フィルター濾過後のラテックス E を評価した。結果は表 3 に示すとおり、ミクロスケール量は 70 個であり、濾材ライフは 7 時間であった。

[0140] (アクリル系樹脂フィルムの評価)

実施例 1 と同様の方法にてアクリル系樹脂フィルムを製造し、フィルム中の異物をカウントした。結果は表 3 に示すとおり、フィルム中の異物数は 20 個であった。

[0141] [比較例 1]

(メタ) アクリル系多層構造重合体の粉体 (F-1) の製造

(メタ) アクリル系多層構造重合体のラテックス E の代わりに (メタ) アクリル系多層構造重合体のラテックス F を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、白色粉末状の (メタ) アクリル系多層構造重合体の粉体 (F-1) を製造した。濾過フィルター濾過後のラテックス F を評価した。結果は表 3 に示すとおり、ミクロスケール量は 2,500 個であり、濾材ライフは 3 時間であった。

[0142] (アクリル系樹脂フィルムの評価)

実施例 1 と同様の方法にてアクリル系樹脂フィルムを製造し、フィルム中の異物をカウントした。結果は表 3 に示すとおり、フィルム中の異物数は 350 個であった。

[0143] [比較例 2]

((メタ) アクリル系多層構造重合体の粉体 (L-1) の製造)

(メタ) アクリル系多層構造重合体のラテックスEの代わりに (メタ) アクリル系多層構造重合体のラテックスLを用いた以外は、実施例1と同様の方法にて、白色粉末状の (メタ) アクリル系多層構造重合体の粉体 (L-1) を製造した。濾過フィルター濾過後のラテックスLを評価した。結果は表3に示すとおり、ミクロスケール量は3,000個であり、濾材ライフは2時間であった。

[0144] (アクリル系樹脂フィルムの評価)

実施例1と同様の方法にてアクリル系樹脂フィルムを製造し、フィルム中の異物をカウントした。結果は表3に示すとおり、フィルム中の異物数は400個であった。

[0145] [比較例3]

((メタ) アクリル系多層構造重合体の粉体 (F-2) の製造)

(メタ) アクリル系多層構造重合体のラテックスEの代わりに (メタ) アクリル系多層構造重合体のラテックスFを用い、濾過フィルター濾過の方法を、上流側から濾過精度が5 μ m、3 μ m、2 μ mとなる直列3段式のロールタイプの濾過フィルター (濾過精度2 μ m) に変更した以外は、実施例1と同様の方法にて、白色粉末状の (メタ) アクリル系多層構造重合体の粉体 (F-2) を製造した。濾過フィルター濾過後のラテックスFを評価した。結果は表3に示すとおり、ミクロスケール量は500個であり、濾材ライフは1時間であった。

[0146] (アクリル系樹脂フィルムの評価)

実施例1と同様の方法にてアクリル系樹脂フィルムを製造し、フィルム中の異物をカウントした。結果は表3に示すとおり、フィルム中の異物数は100個であった。

[0147]

[表3]

	多層構造重合体 多層構造重合体 のラテックス	濾過フィルタ—通 過前ミクロスケ ール量 (2-10 μm)		種類	濾過精度	段数	濾過フィルタ—通 過後ミクロスケ ール量 (2-10 μm)	濾材ライフ [時間]	フィルム異 物数 [個/m ²]	
		個	評価							個
実施例1	紛体(E-1)	多層重合体E	3800	A	ロールタイプ	5 μm	2段(5→5 μm)	300	10	50
実施例2	紛体(K-1)	多層重合体K	3950	A	ロールタイプ	5 μm	2段(5→5 μm)	350	9	60
実施例3	紛体(E-2)	多層重合体E	3800	A	ロールタイプ	2 μm	3段(5→3→2 μm)	70	7	20
比較例1	紛体(F-1)	多層重合体F	24000	D	ロールタイプ	5 μm	2段(5→5 μm)	2500	3	350
比較例2	紛体(L-1)	多層重合体L	26000	D	ロールタイプ	5 μm	2段(5→5 μm)	3000	2	400
比較例3	紛体(F-2)	多層重合体F	24000	D	ロールタイプ	2 μm	3段(5→3→2 μm)	500	1	100

[0148] 実施例1～3は、ミクロスケール量が少なく、多層構造重合体の重合時に

数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ サイズのマクロン粒子を低減することができており、その結果、多層構造重合体の製造時に濾過フィルターを用いても、その濾材ライフが長く、また、多層構造重合体を含むアクリル系樹脂フィルム中の異物数が少なく、外観性優れたものとすることができています。すなわち、フィルム製造時の生産性と外観性良好なフィルム品質が両立できていることがわかる。一方、比較例1～3は、マクロスケール量が多く、多層構造重合体の重合時に数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ サイズのマクロン粒子を低減することができておらず、その結果、多層構造重合体の製造時に濾過フィルターを用いても、その濾材ライフが長くない、また、多層構造重合体を含むアクリル系樹脂フィルム中の異物数が少なくない。すなわち、フィルム製造時の生産性と外観性良好なフィルムを得ることを両立させることができておらず、特に、濾材ライフが極端に短くなることから、工業的な製造方法としては改善が必要である。

請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリル系重合体の製造方法において、
単量体混合物、水および界面活性剤を含有する乳化液を反応器に供給し前記単量体混合物を重合させる工程を含み、
前記重合が、単量体混合物 (A-1) の重量に対する界面活性剤 (EM-1) の重量の比率、(EM-1) の重量 / (A-1) の重量が 7.0×10^{-3} より小さく、乳化液滴径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 未満である乳化液を反応器に供給して行うものであり、
前記 (メタ) アクリル系重合体の粒子径が 50nm 以上 300nm 以下である、(メタ) アクリル系重合体の製造方法。
- [請求項2] (メタ) アクリル系多層構造重合体の製造方法において、
前記 (メタ) アクリル系多層構造重合体を多段重合で得る工程を含み、
、
前記多段重合の各重合段階が、単量体混合物、水および界面活性剤を含有する乳化液を反応器に供給し前記単量体混合物を重合させるものであり、
前記多段重合の第一段目が、単量体混合物 (A-1) の重量に対する界面活性剤 (EM-1) の重量の比率、(EM-1) の重量 / (A-1) の重量が 7.0×10^{-3} より小さく、乳化液滴径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 未満である乳化液を反応器に供給して重合するものであり、
前記 (メタ) アクリル系多層構造重合体が含む架橋弾性層までの粒子径が 50nm 以上 300nm 以下であることを特徴とする、(メタ) アクリル系多層構造重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記単量体混合物の重合により得られる前記 (メタ) アクリル系多層構造重合体のラテックスを凝固、熱処理、脱水、洗浄、および乾燥する工程を含むことにより得られ、
前記凝固、熱処理、脱水、洗浄、および乾燥の何れかの工程のうち

、少なくとも2つ以上の工程を同一の密閉式設備で製造する、請求項2に記載の(メタ)アクリル系多層構造重合体の製造方法。

[請求項4] 前記単量体混合物の重合により得られる前記(メタ)アクリル系多層構造重合体のラテックスを濾過精度 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下の濾過フィルターで濾過する工程を含む、請求項2または3に記載の(メタ)アクリル系多層構造重合体の製造方法。

[請求項5] 前記濾過フィルターが、ロールタイプの濾過フィルターである、請求項4に記載の(メタ)アクリル系多層構造重合体の製造方法。

[請求項6] 前記濾過フィルターが2段以上である、請求項4に記載の(メタ)アクリル系多層構造重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/002532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F2/22(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i

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)
C08F2/22, C08F265/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-286907 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims; paragraphs [0005], [0022], [0034]; examples (Family: none)	1, 2 3-6
X Y	WO 2014/038679 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 13 March 2014 (13.03.2014), paragraphs [0052] to [0056], [0060] to [0066]; examples; claims & US 2015/0240014 A1 paragraphs [0059] to [0063], [0068] to [0075], examples; claims & EP 2894189 A1 & KR 10-2015-0047549 A & CN 104736610 A	1, 2, 4-6 3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17 August 2016 (17.08.16)	Date of mailing of the international search report 30 August 2016 (30.08.16)
----------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------

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/JP2016/002532

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-277529 A (Kaneka Corp.), 25 October 2007 (25.10.2007), paragraph [0033] (Family: none)	3 1, 2, 4-6
Y A	JP 2001-261713 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 September 2001 (26.09.2001), paragraph [0036] (Family: none)	3 1, 2, 4-6
A	WO 2001/048026 A1 (ATOFINA), 05 July 2001 (05.07.2001), a whole article & US 2003/0055150 A1 a whole article & US 2004/0209986 A1 a whole article & EP 1263796 A & DE 60026076 D & DE 60026076 T & AU 2686601 A & CA 2395914 A & AT 317855 T & ES 2258488 T	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F2/22(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i										
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)) Int.Cl. C08F2/22, C08F265/06										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2016年									
日本国実用新案登録公報	1996-2016年									
日本国登録実用新案公報	1994-2016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) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)										
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 Y	JP 2009-286907 A (住友化学株式会社) 2009.12.10, 【特許請求の範囲】 , 【0005】 , 【0022】 , 【0034】 , 【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2 3-6								
X Y	WO 2014/038679 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2014.03.13, [0052]-[0056], [0060]-[0066], 実施例, 請求の範囲 & US 2015/0240014 A1 [0059]-[0063], [0068]-[0075], EXAMPLES, 特許請求の範囲 & EP 2894189 A1 & KR 10-2015-0047549 A & CN 104736610 A	1, 2, 4-6 3								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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矛盾するものではなく、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 17.08.2016	国際調査報告の発送日 30.08.2016									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤代 亮 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3850								

C (続き) . 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
Y A	JP 2007-277529 A (株式会社カネカ) 2007. 10. 25, 【0033】 (ファミリーなし)	3 1, 2, 4-6
Y A	JP 2001-261713 A (三菱レイヨン株式会社) 2001. 09. 26, 【0036】 (ファミリーなし)	3 1, 2, 4-6
A	WO 2001/048026 A1 (ATOFINA) 2001. 07. 05, 全体 & US 2003/0055150 A1 全体 & US 2004/0209986 A1 全体 & EP 1263796 A & DE 60026076 D & DE 60026076 T & AU 2686601 A & CA 2395914 A & AT 317855 T & ES 2258488 T	1-6