

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-521441

(P2006-521441A)

(43) 公表日 平成18年9月21日(2006.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18 C E Y	4 F 0 7 1
B32B 27/08 (2006.01)	B32B 27/08	4 F 1 0 0
B32B 27/30 (2006.01)	B32B 27/30 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2006-505747 (P2006-505747) (86) (22) 出願日 平成16年3月23日 (2004.3.23) (85) 翻訳文提出日 平成17年11月25日 (2005.11.25) (86) 国際出願番号 PCT/FR2004/000713 (87) 国際公開番号 W02004/087796 (87) 国際公開日 平成16年10月14日 (2004.10.14) (31) 優先権主張番号 03/03681 (32) 優先日 平成15年3月26日 (2003.3.26) (33) 優先権主張国 フランス (FR) (31) 優先権主張番号 03/11174 (32) 優先日 平成15年9月24日 (2003.9.24) (33) 優先権主張国 フランス (FR)	(71) 出願人 591004685 アルケマ フランス国 92800 ピュトー クー ル ミシュレ 4-8 (74) 代理人 100092277 弁理士 越場 隆 (72) 発明者 ゲレ, オリビエ フランス国 64230 マゼロール ルッ ト デュ ラク 6 (72) 発明者 ジェラール, ピエール フランス国 64230 デンガン リュ デ マグノリア 8 Fターム(参考) 4F071 AA33X AA75 AA86X AF20Y AF30Y AH05 AH06 AH12 BB06 BC01 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 アクリルフィルムの新規な合成／製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特定用途に必要な機械的特性を有し、広温度な範囲で機械的応力下で透明性が維持される完全に透明なアクリルフィルムの新規な製造方法。

【解決手段】 置換ニトロキシドのアルコキシアミン誘導体の存在下で、制御されたラジカル重合によって得られるブロックコポリマーの上記用での使用。フィルム全体の厚さは40～300 μm、好ましくは70～90 μmで、フィルムのヘイズは2以下、破断伸びは50%以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

95 ~ 100 重量 % の式： $(A)_m - (B)_n - I$ に対応する少なくとも一種のブロックコポリマーと、0 ~ 5 重量 % の少なくとも一種のポリマー A とからなる組成物から押し出成形のような熱可塑性樹脂の成形法を用いて得られるフィルム：

[ここで、

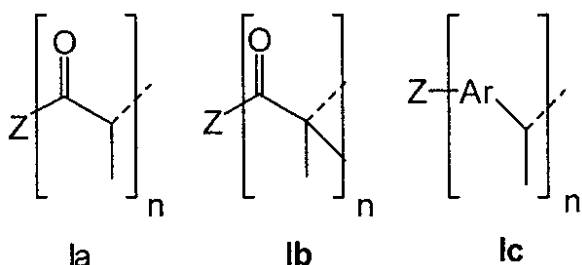
A は少なくとも 60 重量 % のメタクリルモノマー (a_1) を含むモノマー混合物 (A_0) の重合で得られ、共有結合によって B ブロックに直接結合したポリマーブロック、

B は少なくとも 60 重量 % のアクリルモノマー (b_1) を含むモノマー混合物 (B_0) の重合で得られる、共有結合によってコア (I) に直接結合したポリマーブロック、

コア (I) は下記のいずれか一つの式に対応する有機基：

10

【化 1】



20

(ここで、

Ar は置換された芳香族基、

Z はモル質量が 14 以上である多官能性の有機または無機の基)

n は 2 以上の整数、

m は n 以下の整数]

【請求項 2】

上記多官能性の有機の基が 1, 2 - エタンジオキシ、1, 3 - プロパン - ジオキシ、1, 4 - ブタンジオキシ、1, 6 - ヘキサジオキシ、1, 3, 5 - tris(2 - エトキシ)シアヌル酸、ポリアミノアミン、例えばポリエチレンアミン、1, 3, 5 - tris(2 - エチルアミノ)シアヌル酸、ポリチオキシ、ホスホン酸エステルまたはポリホスホネートから

30

【請求項 3】

上記の多官能性の無機の基が式： $M^{n+}O^{n-}_n$ の錯体 (ここで、M はマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛またはスズ原子) の中から選択される請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 4】

下記 (1) ~ (4)：

(1) アルコキシアミンと重合制御剤との存在下で 60 ~ 150 で変換率が 90 % になるまでモノマー混合物 B_0 を重合し、

40

(2) 未反応のモノマー B_0 の一部または全部を除去し、

(3) モノマー A_0 の混合物を加えて重合をさらにを行い、

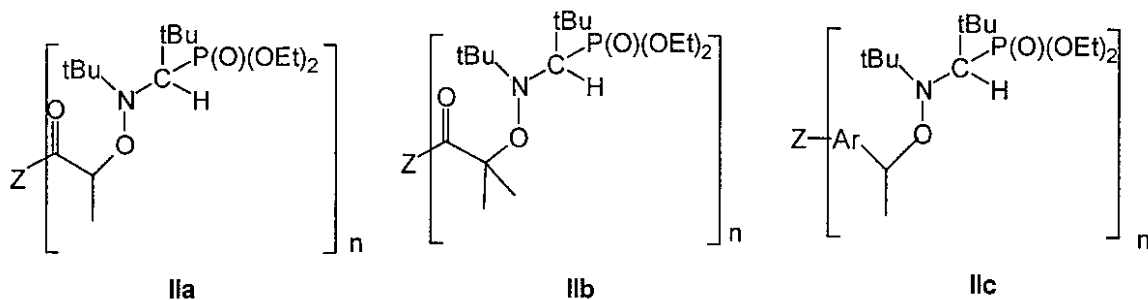
(4) 未反応のモノマーの全てを除去し、生成したコポリマーを回収する、

の工程を有する、制御された重合法で得られる組成物を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 5】

上記のアルコキシアミンを下記式に対応する化合物の中から選択する請求項 4 に記載のフィルム：

【化 2】

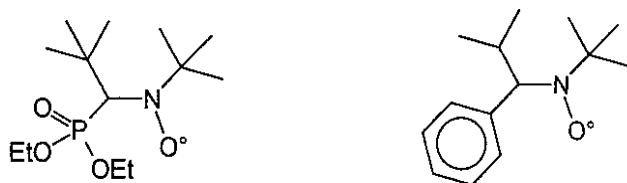


10

【請求項 6】

上記重合制御剤を下記式に対応する化合物の中から選択する請求項 4 または 5 に記載のフィルム：

【化 3】



20

【請求項 7】

モノマー混合物 B₀ が下記 (1) および (2)：

- (1) アルキル鎖に少なくとも 2 つの炭素原子、好ましくは 4 つの炭素原子を含むアルキルアクリレート、例えばブチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートまたはアクリロニトリルの中から選択されるアクリルモノマー (b₁) の 60 ~ 100 重量%、
 (2) ラジカル重合可能なモノマー、例えばエチレン系モノマー、ビニルモノマーおよびこれらの類似モノマーの中から選択されるモノマー (b₂) の 0 ~ 40 重量%、
 から成る請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 8】

モノマー混合物 A₀ が下記 (1) および (2)：

- (1) アルキルメタクリレート、例えばメチル、ブチル、オクチル、ノニルまたは 2-エチルヘキシルメタクリレートおよび官能性のメタクリル誘導体、例えばメタクリル酸、グリシジルメタクリレート、メタクリロニトリルまたはアルコール、アミドまたはアミン官能基を有するメタクリレートの中から選択される少なくとも一種のメタクリルモノマー (a₁) の 60 ~ 100 重量%、
 (2) 酸無水物モノマー、例えば無水マレイン酸、芳香族ビニル、例えばスチレンおよびスチレン置換体、特に -メチルスチレンおよび (b₁) に対応するモノマーの中から選択される少なくとも一種のモノマーの 0 ~ 40 重量%
 から成る請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のフィルム。

40

【請求項 9】

コポリマー組成物中の全モノマー重量に対するモノマー B₀ の量が 10 ~ 60 重量%である請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 10】

B ブロックの比率がコポリマーの 10 ~ 50 重量%、好ましくは 20 ~ 50 重量%である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 11】

B ブロックの T_g が 0 以下である請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 12】

寸法が 50 nm 以下のエラストマー領域 B を有する請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のフィルム。

50

【請求項 13】

厚さが 50 ~ 200 ミクロン、好ましくは 70 ~ 90 ミクロンである請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 14】

弾性モジュラスが 300 ~ 1800 MPa で、ヘイズが 2 以下で、破断伸びが 60 % 以上である請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 15】

無機または有機の顔料をさらに含む請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のフィルムの、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (ABS)、ポリカーボネート (PC)、ポリ (塩化ビニル) (PVC)、ポリスチレン (PS)、高衝撃ポリスチレン (HIPS) またはポリプロピレン (PP) の材料を保護するための表面処理での使用。 10

【請求項 17】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のフィルムの金型内装飾での使用。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のフィルムの積層装飾での使用。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のフィルムのスクリーン印刷被覆での使用。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のフィルムの代用塗料としての使用。 20

【請求項 21】

請求項 16 ~ 20 のいずれか一項に記載の使用で表面処理された PS、PC、PP、PVC または ABS をベースにした部品。

【請求項 22】

請求項 21 に記載の部品の - 40 ~ 100 の温度での使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はアクリル材料、特に熱可塑性樹脂の被覆に使用されるアクリル材料、特に単一層のアクリルフィルムに関するものである。 30

【背景技術】

【0002】

アクリル樹脂はその例外的に優れた光学特性および成形のし易さのため使用が増えている熱可塑性高分子である。アクリル樹脂は優れた外観を有し、少なくとも 90 % の光透過度を有し、耐久性に優れ、熱成形し易く、耐老化性、特に大気 (特に UV) に対する耐久性に優れ、製造も容易である。

【0003】

こうした技術的理由および美的な理由から耐老化性が悪い可塑性部品を保護するのに使用可能で、しかも耐久性のある透明なアクリルフィルムを見つけることが重要である。 40

しかし、実際には、UV 放射に対する耐性 (耐久性) を高くしたフィルムは被被覆部品に耐 UV 特性を付与できるが、そうするとメタクリル材料の脆性によって被被覆部品全体が脆弱になる危険がある。

従って、ABS (アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン)、PVC (ポリ塩化ビニル)、PC (ポリカーボネート)、PP (ポリプロピレン) および PS (ポリスチレン) から成る部品を被覆するのに十分な延性を有する (ダクタイルな) アクリル材料を得ることが最も重要な課題である。

【0004】

この目的で使用される技術の中では特に「インモールド (in-mold) 装飾法、多色成形」とよばれる金型内で成形時に装飾する方法が知られている。この方法では、先ず第 1 段 50

階で、好ましくはロールに巻取られて保存されていたアクリルフィルムを所望形状に予備成形して、物品を成形するのに使用される金型の内側表面形状に一致させる（この操作の前に積層段階とよばれる段階で熱溶着で連続的に他のフィルムまたは熱可塑性基板を加えることもできる）。次の第2段階で溶融状態の熱可塑性樹脂を金型中に射出してフィルムと接触させ、それによってフィルムを成形された物品の表面に付着させる。

【0005】

上記の技術の特に好ましい形態は上記2つの段階を同時に行う方法で、一般にフィルムインサート成形法（Film Insert Molding、F I M）とよばれている方法である。

この技術ではアクリルフィルムをそのまま用いることができる。換言すれば、アクリルフィルムは透過度を維持する。また、輝く外観を維持したまま着色することもできる。さらに、消費者へ与えるための所定情報、デザイン、モチーフ、イメージ、文字、ロゴ等を印刷で付けることもできる。この印刷の例としては木の外観を模倣したデザインを挙げることができる。

10

【0006】

透明アクリルフィルム上に印刷またはエンボスされるデザインやモチーフはF I Mによって熱可塑性樹脂物品の表面に与えることができる。この印刷フィルムは被被覆物品の老化を防止する。さらに、基板と接触する2つの表面上にデザイン、モチーフを形成した場合には、フィルムがデザイン、モチーフと大気との接触を保護し、浮き出し効果で美観的にも優れたものになる。

【0007】

20

このような製品を製造するための現在の方法としては下記の2つの方法が挙げられる。

その第1の方法はアクリル樹脂とこれを延性にするのに十分なコア-シェル型の衝撃改質剤とを混合する方法である（下記文献参照）。

【特許文献1】国際特許第WO99 29766号公報（R o h m社）

【特許文献2】米国特許第6,420,033 B1号明細書（R o h m社）

【特許文献3】欧州特許第EP 1000 978 A1号公報（住友）

【特許文献4】欧州特許第EP 0,763,560 A1号公報（三菱レーヨン）

【0008】

下記文献には50～95重量%のアクリル樹脂と5～50重量%のアクリルポリマー（エラストマ層を含む複数層）との組成物からなる単一層のアクリルフィルムが記載されている：

30

【特許文献5】米国特許第6147162号明細書

【0009】

上記ポリマーは耐衝撃改質剤とよばれ、上記アクリル樹脂中に分散している。このフィルムはF I M法での使用に適し、被被覆物品の表面に優れた強度を与える。

【0010】

下記文献にも50～95重量%のアクリル樹脂と5～50重量%の衝撃改良剤とからなる組成物から作ったアクリルフィルムが記載されている：

【特許文献6】欧州特許第EP 1000978号公報

【0011】

40

このアクリルフィルムもF I M法を実施するのに適し、表面強度を改善する。この文献には積層フィルム（すなわち多層フィルム）、正確に2層フィルムも記載されている。この2層フィルムの内側層は上記組成物からなり、外側層は衝撃改質剤を含まないアクリル樹脂からなる。この2層フィルムは優れた表面強度を有し、ロールの形に巻くことができる。

【0012】

下記文献にはアクリル樹脂とアクリルエラストマ粒子（衝撃改良剤に対応）とを含む層すなわち可撓性層と、衝撃改良剤を含まないアクリル樹脂の層とからなるフィルム（多層）が記載されている：

【特許文献7】米国特許第6444298 B1号明細書

50

【 0 0 1 3 】

3層を有する系も記載されており、その2層は可撓性層の各表面層にそれぞれ接着されている。この多層フィルムは着色処理に優れ、脱色に強く、衝撃改質剤の存在に関連する樹脂の着色を少なくすることができる。この特許では被覆全体の厚さに対する上記可撓性層の厚さの比を50～100%、好ましくは60～100%にすることを薦めている。

【 0 0 1 4 】

工業的に極めて高度に自動化されたプロセスでは極めて強い引張応力が加わる回転印刷プレス中をフィルムが通る。そのため、回転印刷プレスでの破断を防ぐために破断伸び（周囲温度で測定）は50%以上、好ましくは60%以上でなければならない。

回転印刷プレスのシリンダ間にフィルムを通し、連続操作を行うためにフィルムをリールに巻くことができるようにするためには極めて高い可撓性が要求され、ヤング・モジュラスは300～1800MPa、好ましくは500～1200MPaが要求される。

【 0 0 1 5 】

上記第1の方法はコア・シェル型の衝撃改質剤を十分にアクリル樹脂に混合するものであるが、コア・シェル粒子の寸法が50nm以上であるため限界があり、粒子およびアクリル樹脂の屈折率を適切にした場合に材料の透明性は得られない。しかも、粒子およびアクリル樹脂の屈折率は所定の温度範囲内では得られず、この温度範囲外では材料が白くなる。

【 0 0 1 6 】

第2の方法でも透明性の問題を解決するようにしている。この第2の方法では式： $(A)_n - B$ 型（ここで、AはPMMAと相溶性のあるブロック、Bはガラス遷移温度が低いアクリレートブロックである）のブロックコポリマーを用いる。この方法で得られる生成物はナノメータオーダーの寸法（*echelle nanometrique*）でアクリレートの領域とメタクリレート領域とに分かれているといわれている。これらの領域を小さい寸法にすることによって、温度に関係なく、可視光波長での材料の透明性が良くなる。

カネカの特許（下記文献8）ではフィルムとして使用するために、最大95%のブロックコポリマーを含む材料を請求している。

【特許文献8】日本国特許出願第2000-397401号公報

【 0 0 1 7 】

この発明は興味のあるブロックコポリマーを開示しているが、ブロックコポリマーとPMMAホモポリマーを混合する必要があり、また、混合物を製造する必要もあるため工業的利益は限られる。さらに、この発明ではブロックコポリマーの合成に銅錯体を触媒として用いる。しかし、銅錯体は強く着色した分子であり、樹脂の透明度をできるだけ高くしなければならない用途では全く使用できない。さらに、この発明に開示のブロックコポリマーをアクリルフィルムの製造で使用するためにはコア・シェル添加剤を5～95%の含有量で上記ブロックコポリマーに混合しなければならない。この混合はフィルム製造段階に余分な工程を追加するだけでなく、フィルム製造の上記第1の方法で述べたのと同じ欠点（コア・シェル粒子の存在下で光学特性を維持できないという欠点）が生じるため、この発明の利用は制限される。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 8 】

本出願人は上記の課題（すなわち機械的耐久性および外部からの攻撃に対する耐性が高く、しかも透明性が高いフィルムを得るという課題）を解決するための努力を重ねた結果、追加のコア・シェル添加剤に頼らずに、公知のブロックコポリマーの中から一定のブロックコポリマーを慎重に選択することによって上記の課題が達成できるということを見出した。

本発明の特徴はブロックコポリマーを少なくとも95重量%含むフィルムが製造できるという点にある。

【 0 0 1 9 】

以下で説明するように、本発明コポリマーはニトロキシド存在下でのラジカル重合で得られる。

本発明が開示するブロックコポリマーの化学組成は、モジュラスが300～1800 MPaの高い透明性を有するアクリルフィルムを得るのに必要なブロックコポリマーの化学組成である。この「化学組成」とは各ブロックの形成に關与するモノマーの種類、これらモノマーの比、数平均および重量平均分子量および最終材料中のコポリマー含有量を特定するためのものである。

【0020】

従って、本発明の目的は、優れた透過性を維持したまま、破断伸び（特に印刷機通過時の耐抵抗性）が極めて高く、しかも、フィルムをコイル状に巻き取って保存するのに必要な可撓性を与える弾性モジュラスを有するアクリルフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明のフィルムは95～100重量%の式： $(A)_m - (B)_n - I$ に対応する少なくとも一種のブロックコポリマーと、0～5重量%の少なくとも一種のポリマーAとを含む組成物から、押出し成形のような熱可塑性樹脂の成形法を用いて得られるフィルムである：

（ここで、

Aは少なくとも60重量%のメタクリルモノマー（ a_1 ）を含むモノマー混合物（ A_0 ）の重合によって得られ、共有結合によってBブロックに直接結合したポリマーブロックであり、

Bは少なくとも60重量%のアクリルモノマー（ b_1 ）を含むモノマー混合物（ B_0 ）の重合で得られ、コアIに共有結合によって直接結合したポリマーブロックであり、

コア（I）はn個（2以上）の炭素原子を有し、これらの炭素原子を介してBブロックに結合している有機基であり、

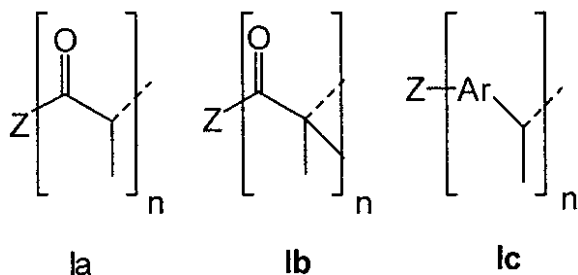
nは2以上の整数であり、

mはn以下の整数である）

【0022】

コア（I）のIは下記の式：Ia、Ib、Icに対応する：

【化1】



【0023】

これらIa、Ib、Icは後述の対応するアルコキシアミン（式II）の熱分解で生じ、Arは置換された芳香族基を表し、Zはモル質量が14以上である多官能性の有機または無機の基で、式Iaのn個のアクリル官能基と結合し、式Ibのn個のメタクリル官能基と結合し、式Icのn個のスチリル官能基と結合する。

Zは例えばポリアルコキシ基、特にジアルコキシ基、例えば1,2-エタンジオキシ、1,3-プロパン-ジオキシ、1,4-ブタンジオキシ、1,6-ヘキサンジオキシ、1,3,5-tris(2-エトキシ)シアヌル酸、ポリアミノアミン、例えばポリエチレンアミンまたは1,3,5-tris(2-エチルアミノ)シアヌル酸、ポリチオキシ基、ホスホン酸エステルまたはポリホスホネート基にすることができる（これらの例は本発明の範囲を限定するものではない）。

Zはさらに無機の基、例えば $M^{n+}O_n^-$ のような有機金属錯体（酸素原子の第2の価はZ

とアクリル、メタクリルおよびスチリル基との間の結合に対応)にすることができる。Mはマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛またはスズ原子にすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

Bは共有結合によってコアIに直接結合したポリマーブロックで、少なくとも60重量%のアクリルモノマー(b_1)を含むモノマー混合物(B_0)の重合で得られ、ガラス遷移温度(T_g)は0以下で、重量平均分子量(M_w)は40000~200000g/molで、多分散性指数(PI)は1.1~2.5、好ましくは1.1~2.0である。

10

本発明ではモノマー B_0 の混合物は、アルキル鎖に少なくとも2つの炭素原子、好ましくは4つの炭素原子を含むアルキルアクリレート、例えばブチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレートまたはアクリロニトリルの中から選択されるアクリルモノマー(b_1)を60~100重量%含む。

【0025】

Bブロックの他の成分となるモノマー(b_2)はラジカル重合可能なモノマー、例えばエチレン系モノマー、ビニルモノマー、これらの類似モノマーの中から選択される。

【0026】

本発明のAブロックは本発明フィルムで被覆する材料との親和力が高くなければならず、50以上の T_g を有する。

20

このAブロックは下記(1)と(2)のモノマー混合物 A_0 の重合で得られる:

(1)アルキルメタクリレート、例えばメチル、ブチル、オクチル、ノニルまたは2-エチルヘキシルメタクリレート、さらには官能性メタクリル誘導体、例えばメタクリル酸、グリシジルメタクリレート、メタクリロニトリルまたはアルコール、アミドまたはアミン官能基を有する任意のメタクリレートの中から選択される少なくとも一種のメタクリルモノマー(a_1)の60~100重量%、

(2)酸無水物、例えば無水マレイン酸および芳香族ビニルモノマー、例えばスチレンおよびその誘導体、特にメチルスチレンおよび(b_1)に対応するモノマーの中から選択される少なくとも一種のモノマー(a_2)の0~40重量%。

30

【0027】

混合物 A_0 はBブロックのために用いるモノマーの一部を含むことができる。この比率はAブロックに用いるモノマーの混合物の最大20%である。

ブロックコポリマー(A)_m-(B)_n-Iの重量平均分子量(M_w)は80000グラム/モル~300000グラム/モルで、多分散度は1.5~2.5である。

【0028】

ブロックBからのモノマーがブロックAの組成物中に入るので、コポリマーを完全に記述するためには、ブロックBでのモノマーの全体含有量とブロックAとブロックBとの比を特定するのがよい。これらの2つの比は必ずしも同じである必要はない。

コポリマー(A)_m-(B)_n-Iはモノマー(B_0)を60~100重量%、好ましくは50~25重量%含み、このブロックコポリマー中でのブロックBの比率は10~50重量%、好ましくは20~50重量%である。

40

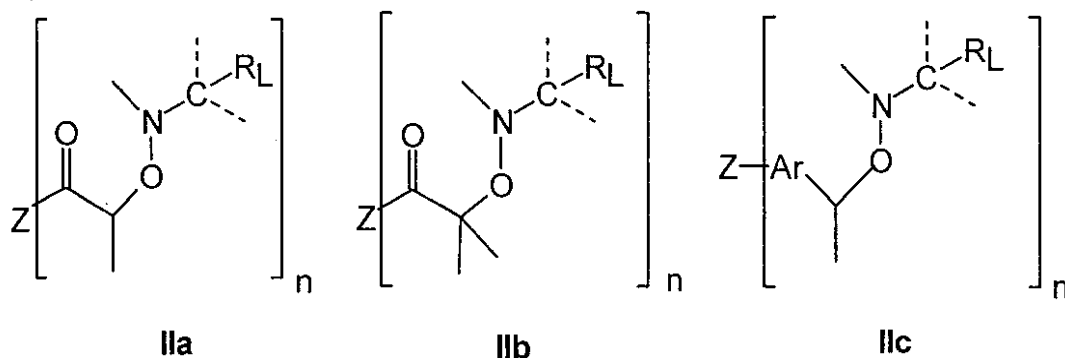
【0029】

このコポリマー(A)_m-(B)_n-Iの製造方法ではアルコキシアミンタイプの開始剤を用いてBブロックのために必要な一つまたは複数のモノマー(B_0)の重合を開始する。本発明のフィルム材料の製造の成功にとって開始剤の選択は重要である。すなわち、この開始剤がブロックコポリマーの腕の数を制御し、シーケンス(sequenceage、ブロック化)を制御する。この特徴は開始剤のアルコキシアミンの分解で生じるニトロキシド制御剤の選択に依存する。本発明で選択したアルコキシアミンは下記の一般式を有する:

【0030】

50

【化 2】



10

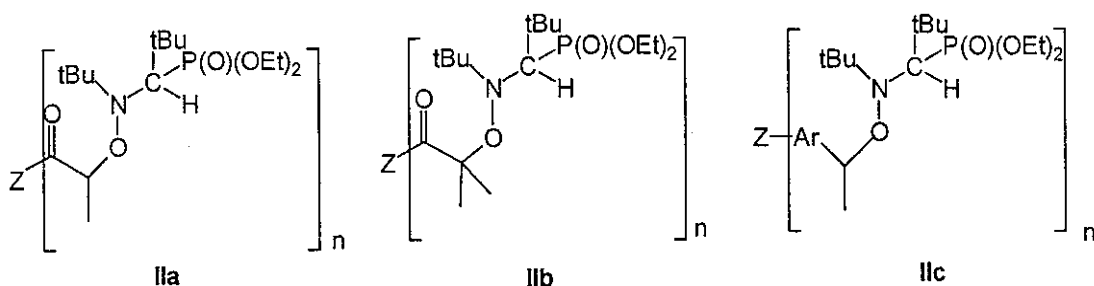
【0031】

Zは上記定義のものであり、NO結合に対して 位にある炭素原子は分子量が16 g / mol以上の有機基 R_L を少なくとも1つ有する。窒素または 位にある炭素の他の価は有機基、例えば直鎖または分岐鎖のアルキル基、例えば置換されていてもよいtert-ブチルまたはイソプロピル、例えば1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル、水素原子または芳香族環、例えば置換されていてもよいフェニル基を有する。

本発明の好ましいアルコキシアミンは下記の式に対応するものである：

【0032】

【化 3】



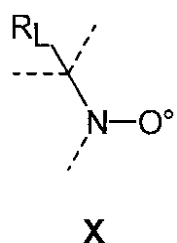
20

【0033】

これらの分子IIには下記一般式に対応するニトロキシドXが結合している：

30

【化 4】



【0034】

(ここで、 R_L 、窒素原子および窒素原子に対して 位にある炭素原子に結合した基は上記の意味を有する)

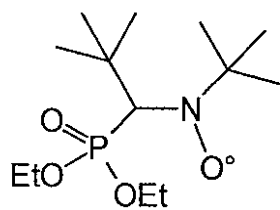
40

nを2以上の整数に選択することによって、A生成後の未反応Bブロックの存在を制限することができ、最終材料中でのブロックコポリマーの含有量を極めて高い値に維持できる。

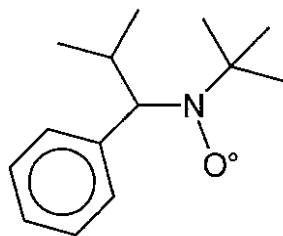
R_L の選択はBの生成中に重合を良く制御し、それによってAの再開始中にBの高い反応性を維持できるようにするために特に重要である。好ましくは下記の2つのニトロキシドX1およびX2が挙げられる：

【0035】

【化 5】



X1



X2

【0036】

本発明の造方法では先ず最初に、式 I I の開始剤の存在下 (必要に応じてさらに追加の量の化合物 X の存在下) で 60 ~ 150 の温度、1 ~ 10 bar の圧力で B ブロックを重合する。重合は溶媒または分散媒体の存在下または非存在下で行うことができる。重合は変換率が 90 % になる前に止める。B ブロックの残留モノマーを蒸発するか否かは合成プロセスに関する設備に応じて選択する。次に、A ブロック用のモノマーを追加する。A ブロックの重合は B ブロックの重合と同様な条件下で行う。A ブロックの重合は目標の変換率になるまで続ける。生成物は当業者に周知の手段でポリマーを単に乾燥するだけで回収できる。この段階でアクリルフィルム用途に求められる必要な種々の添加剤 (耐 UV、耐熱用) を添加し、フラットダイを用いた押出し成形で所望厚さのフィルムを製造する。

10

【0037】

得られたフィルム材料は少なくとも 95 % のブロックコポリマーを含む。

必要な場合には一定量のホモポリマー A を添加してフィルム材料中に存在するコポリマーの量を 95 ~ 100 % にすることができる。この添加は A ブロックの生成時に必要であることはわかる。すなわち、当業者はモノマーの最終痕跡量の変換にこれらの残留モノマーを変換できる開始剤を新たに添加する。これらの制限内で本発明のフィルム材料の特性はアクリルフィルムとしての使用に適したものになる。

20

【0038】

本発明フィルムはその製造および着色に必要な全ての添加剤、例えば有機または無機の顔料をさらに含んでいる。

本発明フィルムは周知の成形方法、例えば押出し成形、カレンダーリング、押出し吹込成形および注型によって製造できる。

30

本発明フィルムは厚さが 50 ~ 200 ミクロン、好ましくは 70 ~ 90 ミクロンの薄い層の形をしている。

【0039】

一般に、本発明で製造されたフィルムは寸法が 50 nm 以下のエラストマー特性の領域を有し、弾性モジュラスが 300 ~ 1800 MPa で、破断伸びが 60 % 以上で、ヘイズが 2 以下である。

本発明フィルムは ABS、PVC、PS、PP または PC のような材料を保護するための表面処理で利用できる。保護技術の例としては金型内での装飾 (多色成形)、積層装飾、スクリーン印刷および代用塗料としての使用が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0040】

本発明はさらに、上記のようにして処理された部品と、これらの部品の各種用途、特に広い温度範囲で良好な安定性が要求される用途での使用に関する。すなわち、本発明フィルムは -40 ~ 100 の選択された任意の使用温度でほぼ一定な優れた透明性 (ヘイズが 2 以下) を示す。

【実施例】

【0041】

実施例の説明では下記の略語を用いる：

B u A : ブチルアクリレート

50

MMA：メチルメタクリレート

MAA：メタクリル酸

PI：多分散性指数

M_w ：重量平均分子量

DTDDS：tert-ドデシルジスルフィド

【0042】

材料の特徴付けには標準的な分析法を用いた。分子量は立体除外クロマトグラフィーを用いて測定し、ポリスチレン当量で表す。ブロックコポリマーの含有量は液体吸収クロマトグラフィ技術で測定した。

【0043】

フィルムはRheocord研究室の熱可塑性材料用スクリー押出機でフラットダイを通して押出し、温度調整した三本のロールカレンダーを通した後、水浴で冷却した。

押出前にサンプルを80℃で最低3時間、真空下に貯蔵した。

押出機帯域1、2、3の温度：175℃

ダイ帯域4の温度：190℃

スクリー速度：33回転/分

ダイとカレンダーロール軸線の距離：接触

ダイギャップ：0.1mm

フィルムの厚さ：100～150μm

ホッパーに材料をチャージする前にスクリーを取外し、解体し、清掃した。

【0044】

得られたフィルムの機械特性および光学特性は下記で評価した：

ASTM規格D882：フィルムの引張特性の測定

ASTM規格D1003：全視感透過率およびヘイズの測定

原子間力顕微鏡を用いた分析（デジタル計器、Dimension 3100）によって低 T_g 領域（写真で暗く見える）の寸法が50nm以下であることを確認した。

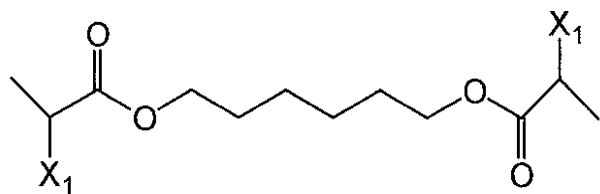
【0045】

ブロックコポリマーの合成と、低 T_g 領域の寸法測定

Bブロックの製造

攪拌機を備えたジャケット付き金属反応装置中に、6000gのn-ブチルアクリレートと、65gの開始剤II1（下記式に対応）と、3.2gの過剰ニトロキシドX1（すなわちII1/X1モル比=7%）とを導入した。反応媒体の温度を115℃にする。

【化6】



【0046】

225分後のn-ブチルアクリレートの変換率は55.3%である。サンプルを抜き取り、生成したBブロックの特性を立体除外クロマトグラフィで決定した。

数平均分子量 M_n ：33,000Da

重量平均分子量 M_w ：44,000Da

多分散性指数PI(= M_w/M_n):1.3

【0047】

Aブロックの製造

次に、上記反応装置中に2000gのメチルエチルケトンと、4000gのMMAと、444gのメタクリル酸とを入れる。Aブロックの重合は90℃の温度で行う。

達成された変換率：51%

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

立体除外クロマトグラフィによる分析からコポリマーは下記の特徴を有する：

数平均分子量 M_n : 77, 160 Da

重量平均分子量 M_w : 134, 000 Da

多分散性指数 $PI = 1.75$

1H NMR による組成分析から下記がわかる：

n - ブチルアクリレートの含有量 : 42 %

メチルメタクリレートの含有量 : 53 %

メタクリル酸の含有量 : 5 %

領域の寸法：添付の [図 1] の AFN 写真からエラストマー領域の寸法は極めて小さく、50 nm 以下であることがわかる。 10

【 0 0 4 9 】

合成実施例 1、2、3

下記実施例の合成条件を [表 1] に示す。

[これらの実施例では B ブロックの最後に残ったブチルアクリレート (BuA) を A ブロックの合成のためにとっておく]

【 表 1 】

参照	1	2	3	
モノマー	BuA/MMA	BuA/MMA	BuA/MMA	
目標とする組成	50/50	40/60	60/45	20
開始剤	II1	II1	II1	
B ブロック				
モノマー	BuA	BuA	BuA	
(+ 組成)	100	100	100	
理論 M_n	60 000	45 000	45 000	
過剰な X1/ 官能基	5%	5%	5%	
得られた変換率 (%)	67	55.3	55.3	
時間 (分)	180	180	180	
M_n	40 000	42 000	43 000	
M_w	72 000	76 000	61 150	30
PI	1.8	1.8	1.4	
A ブロック				
モノマー	MMA/BuA	MMA/BuA	MMA/BuA	
(+ 組成)	75/25	100	100	
目標とする変換率 (%)	100	100	55	
得られた変換率 (%)	83	63	57	
時間 (分)	130	145	140	
DTDDS (ppm)	100	100	60	
tert-ドデシルジスルフィド				40
最終組成	54%PMMA 46%PBuA	59%PMMA 41%PBuA	67%PMMA 33%PBuA	
A ブロック	62%	61%	70%	
B ブロック	38%	39%	30%	
M_n	71 000	71 130	72 220	
M_w	139 000	138 600	143 000	
PI	1.9	1.9	1.95	

【 0 0 5 0 】

実施例 1 (本発明)

組成: MMA 54%、BuA 46%、

 $M_w = 139,000 \text{ Da}$ 、 $PI = 1.9$

ヘイズ (%) < 2

モジュラス (MPa) = 368

塑性降伏点 (MPa) = 8.5

破断変形 (%) = 125

【0051】

実施例 2 (本発明)

組成: MMA 59%、BuA 41%、

 $M_w = 138,000 \text{ Da}$ 、 $PI = 1.9$

ヘイズ (%) < 2

モジュラス (MPa) = 451

塑性降伏点 (MPa) = 15.6

破断変形 (%) = 79

【0052】

実施例 3 (本発明)

組成: MMA 67%、BuA 33%、

 $M_w = 143,000 \text{ Da}$ 、 $PI = 1.95$

ヘイズ (%) < 2

モジュラス (MPa) = 921

塑性降伏点 (MPa) = 28.4

破断変形 (%) = 56

【0053】

実施例 4 (比較例)

上記日本国特許第 2000-397401 号に従って M_n が 83,000 Da で、 M_w が 108,000 Da である 48% の n-ブチルアクリレートと 52% のメチルメタクリレートとを含むブロックコポリマーを製造した。

得られた生成物を窒素雰囲気下の炉中に 200 で 1 時間保持した。ポリマーは黒くなり、押し出し成形すると分解し、フィルムできなかった。

【0054】

実施例 5 (比較例)

【表 2】

コポリマー: 種類	BuA/MMA
開始剤	II1
第1ブロック: 種類	BuA
(+ 組成)	100
M_n	60 000
時間 (分)	240
M_n	54 910
M_w	80 000
PI	1.4
第2ブロック: 種類	MMA/MAA
(+ 組成)	99/1
変換率 (%)	55
時間 (分)	100
DTDDS (ppm)	100
最終組成	44.5% MMA 55% BuA 0.5 MAA
	0.44
M_n (PS 当量)	101 600
M_w (PS 当量)	209 500
PI	2
モジュラス: 7 MPa	

10

20

【0055】

この比較例で得られた生成物は粘着性があり、押出し成形でフィルムに形成できない。この比較例はブロックコポリマー中に存在するアクリレートの量の選択の重要性を示し、また、国際特許第WO 97/27233号で請求されているコポリマーの全てが単一層フィルムとして使用できるとは限らないことを示している。

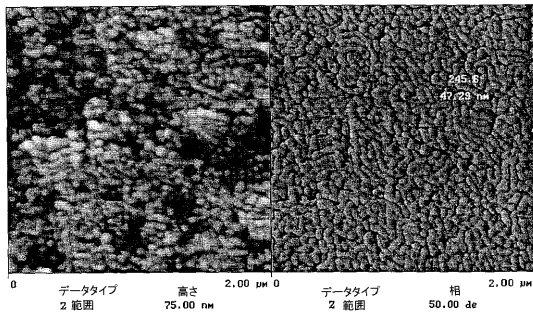
【図面の簡単な説明】

30

【0056】

【図1】フィルムの原子間力顕微鏡写真。

【図 1】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR2004/000713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J5/18 C08F297/00 C08F293/00		
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) IPC 7 C08J C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 239 226 B1 (FISCHER MICHAEL ET AL) 29 May 2001 (2001-05-29) column 1, lines 1-20, 25-30, 47, 48, 56-59 column 2, lines 12, 13, 31-34 column 3, lines 12-17, 40-43 column 4, lines 36-50	1-22
A	WO 98/30601 A (MOAD GRAEME ; RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA (AU); COMMW SCIENT) 16 July 1998 (1998-07-16) the whole document	1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *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 *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 August 2004		Date of mailing of the international search report 30/08/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lartigue, M-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR2004/000713

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6239226	B1	29-05-2001	DE	19602540 A1	31-07-1997
			DE	19626838 A1	08-01-1998
			DE	19628834 A1	22-01-1998
			AU	1593997 A	20-08-1997
			CN	1209817 A	03-03-1999
			DE	59700372 D1	30-09-1999
			WO	9727233 A1	31-07-1997
			EP	0876414 A1	11-11-1998
			ES	2135977 T3	01-11-1999
			JP	2000504043 T	04-04-2000
<hr/>					
WO 9830601	A	16-07-1998	AU	750626 B2	25-07-2002
			AU	6022998 A	03-08-1998
			BR	9807104 A	25-04-2000
			CA	2277164 A1	16-07-1998
			CN	1249759 T	05-04-2000
			DE	69812885 D1	08-05-2003
			DE	69812885 T2	29-01-2004
			EP	1178010 A1	06-02-2002
			EP	0951485 A2	27-10-1999
			JP	2001508485 T	26-06-2001
			WO	9830601 A2	16-07-1998
			US	2003149208 A1	07-08-2003
			US	6271340 B1	07-08-2001
			US	2002061989 A1	23-05-2002
			US	2002058772 A1	16-05-2002
<hr/>					

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/000713

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08J5/18 C08F297/00 C08F293/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08J C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 239 226 B1 (FISCHER MICHAEL ET AL) 29 mai 2001 (2001-05-29) colonne 1, ligne 1-20,25-30,47,48,56-59 colonne 2, ligne 12,13,31-34 colonne 3, ligne 12-17,40-43 colonne 4, ligne 36-50 -----	1-22
A	WO 98/30601 A (MOAD GRAEME ;RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA (AU); COMMW SCIENT) 16 juillet 1998 (1998-07-16) le document en entier -----	1-22
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 17 août 2004		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 30/08/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Lartigue, M-L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000713

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6239226 B1	29-05-2001	DE 19602540 A1	31-07-1997
		DE 19626838 A1	08-01-1998
		DE 19628834 A1	22-01-1998
		AU 1593997 A	20-08-1997
		CN 1209817 A	03-03-1999
		DE 59700372 D1	30-09-1999
		WO 9727233 A1	31-07-1997
		EP 0876414 A1	11-11-1998
		ES 2135977 T3	01-11-1999
		JP 2000504043 T	04-04-2000
WO 9830601 A	16-07-1998	AU 750626 B2	25-07-2002
		AU 6022998 A	03-08-1998
		BR 9807104 A	25-04-2000
		CA 2277164 A1	16-07-1998
		CN 1249759 T	05-04-2000
		DE 69812885 D1	08-05-2003
		DE 69812885 T2	29-01-2004
		EP 1178010 A1	06-02-2002
		EP 0951485 A2	27-10-1999
		JP 2001508485 T	26-06-2001
		WO 9830601 A2	16-07-1998
		US 2003149208 A1	07-08-2003
		US 6271340 B1	07-08-2001
		US 2002061989 A1	23-05-2002
		US 2002058772 A1	16-05-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

F ターム(参考) 4F100 AK07B AK12A AK12B AK12J AK15B AK25A AK25J AK45B AK74B AL02A
AL09A BA02 CA13A HB00 JA05A JB16A JK07A JK08A JN02A YY00A