(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3871577号
(P3871577)
(45)発行日　平成19年1月24日(2007.1.24)　(24)登録日　平成18年10月27日(2006.10.27)

(51)Int.Cl.		F I		
C08L 51/00	(2006.01)	C08L	51/00	
C08F 2/44	(2006.01)	C08F	2/44	C
C08F 265/06	(2006.01)	C08F	265/06	
C08J 5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CEY
C08L 33/06	(2006.01)	C08L	33/06	

請求項の数 8　(全 17 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-38599(P2002-38599)
(22)出願日　平成14年2月15日(2002.2.15)
(65)公開番号　特開2003-238763(P2003-238763A)
(43)公開日　平成15年8月27日(2003.8.27)
審査請求日　平成17年2月15日(2005.2.15)

(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
(72)発明者　関田　真理
神奈川県川崎市多摩区登戸３８１６番地
三菱レイヨン株式会社東京技術・情報センター内
(72)発明者　大須賀　正宏
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

審査官　橋本　栄和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱可塑性樹脂組成物

(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アルキルアクリレートと架橋性単量体とを含有する単量体を重合して得られる架橋弾性重合体（ａ）１質量部を越え７０質量部未満の存在下に、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートを含有する単量体（ｂ）３０質量部を越え９９質量部未満[但し（ａ）と（ｂ）の合計量１００質量部]を重合することにより得られる弾性体含有多層重合体（Ｉ）１～９９質量％と、

炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートと架橋性単量体とを含有する単量体を重合して得られる架橋弾性重合体（ａ’）７０～９９質量部の存在下に、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートを含有する単量体（ｂ’）を１～３０質量部[但し（ａ’）と（ｂ’）の合計量１００質量％]を重合することにより得られる弾性体含有多層重合体（II）９９～１質量％と、

他の熱可塑性樹脂０～９８質量％（III）［但し（Ｉ）～（III）の合計量１００質量％］とを含有し、

更にアルキル基の炭素数が１～１８のメタクリル酸アルキル単量体単位及び／又はアクリル酸アルキル単量体単位と、それと共重合可能なビニル系単量体単位とからなり、２５℃での還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）が３未満であるアクリル系高分子量共重合体（Ａ）を、（Ｉ）～（III）の合計量１００質量部に対して０．１～５質量部配合するとともに、

アルキル基の炭素数が１～１８のメタクリル酸アルキル単量体単位及び／又はアクリル酸アルキル単量体単位と、それと共重合可能なビニル系単量体単位とからなり、２５℃で

の還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）が３以上であるアクリル系高分子量共重合体（Ｂ）を、（Ｉ）～（III）の合計量１００質量部に対して０．５～１０質量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項２】

熱可塑性樹脂（III）を５０～９０質量％含有することを特徴とする請求項１記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項３】

熱可塑性樹脂（III）が、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートを含有する単量体を重合して得られる、還元粘度が０．１１／ｇ以下であるメタクリル系樹脂であることを特徴とする請求項１又は２記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項４】

請求項１～３の何れか１項記載の熱可塑性樹脂組成物から成るカレンダー成形用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項５】

請求項１～３の何れか１項記載の樹脂組成物から成る押出成形用熱可塑性樹脂組成物。

【請求項６】

請求項１～３の何れか１項記載の熱可塑性樹脂組成物を成形して得られるフィルムまたはシート。

【請求項７】

請求項１～３の何れか１項記載の熱可塑性樹脂組成物をカレンダー成形することにより得られたフィルムまたはシート。

【請求項８】

請求項１～３の何れか１項記載の熱可塑性樹脂組成物を押出成形することにより得られたフィルム、シートまたは異型成形品。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱可塑性樹脂組成物に関し、特にカレンダー成形や押出成形により軟質フィルムまたはシートを製造する為の材料として有用な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

アクリル系樹脂は、透明性や耐候性に優れており、そのフィルムは、Ｔダイ法、インフレーション法、キャスティング法等によって製造され、例えばポリカーボネート、ポリ塩化ビニル等の成形品の表面保護などに使用されている。また、軟質塩化ビニル樹脂フィルムは耐候性が劣るので、これに代えて、耐候性に優れた軟質アクリル系樹脂フィルムを使用するのが有効なことも知られている。そのような軟質塩化ビニル樹脂の代替材料としての軟質アクリル系樹脂フィルムは、例えば特開平９－１００３８５号公報などに記載されている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

特開平９－１００３８５号公報記載のカレンダー成形用アクリル系樹脂組成物を用いれば優れた特性を有するフィルムが得られ、そのフィルムは多方面の用途において使用が可能である。

しかしながら、このフィルムにおいては、成形品に柔軟性を付与するために可塑剤等を添加する必要があり、ブリードアウトおよびそれに伴う透明性の低下が発生する傾向にある。

即ち、本発明は、優れた耐候性を示し、かつ柔軟性、耐ブリードアウト性、透明性にも優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【０００４】

すなわち本発明の要旨は、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートと

架橋性単量体とを含有する単量体を重合して得られる架橋弾性重合体（ａ）１質量部を越え７０質量部未満の存在下に、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートを含有する単量体（ｂ）３０質量部を越え９９質量部未満[但し（ａ）と（ｂ）の合計量１００質量部]を重合することにより得られる弾性体含有多層重合体（Ｉ）１～９９質量％と、

炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートと架橋性単量体とを含有する単量体を重合して得られる架橋弾性重合体（ａ’）７０～９９質量部の存在下に、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートを含有する単量体（ｂ’）を１～３０質量部[但し（ａ’）と（ｂ’）の合計量１００質量％]を重合することにより得られる弾性体含有多層重合体（II）９９～１質量％と、

他の熱可塑性樹脂０～９８質量％（III）［但し（Ｉ）～（III）の合計量１００質量％］とを含有し、

更にアルキル基の炭素数が１～１８のメタクリル酸アルキル単量体単位及び／又はアクリル酸アルキル単量体単位と、それと共重合可能なビニル系単量体単位とからなり、２５℃での還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）が３未満であるアクリル系高分子量共重合体（Ａ）を、（Ｉ）～（III）の合計量１００質量部に対して０．１～５質量部配合するとともに、

アルキル基の炭素数が１～１８のメタクリル酸アルキル単量体単位及び／又はアクリル酸アルキル単量体単位と、それと共重合可能なビニル系単量体単位とからなり、２５℃での還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）が３以上であるアクリル系高分子量共重合体（Ｂ）を、（Ｉ）～（III）の合計量１００質量部に対して０．５～１０質量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物にある。

【０００５】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる弾性体含有多層重合体を含むアクリル系熱可塑性樹脂としては、従来より知られる各種の弾性体含有多層重合体およびアクリル系熱可塑性樹脂を使用することができる。また、弾性体含有多層重合体を含むアクリル系熱可塑性樹脂は、２種類の弾性体含有多層重合体とアクリル系熱可塑性樹脂の混合物であってもよいし、２種類のアクリル系の弾性体含有多層重合体のみから成る樹脂であってもよい。特に、フィルム、シート等の機械特性や成形性を考慮すると、以下に説明する弾性体含有多層重合体（Ｉ）（II）と、熱可塑性樹脂（III）とを含んで成る樹脂を用いることが好ましい。

【０００６】

弾性体含有多層重合体（Ｉ）は、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートと架橋性単量体とを少なくとも含む単量体を重合して得られる１層または２層以上の構造を有する架橋弾性重合体（ａ）１質量部を越え７０質量部未満の存在下に、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレート（ｂ）を少なくとも含む単量体３０質量部を越え９９質量部未満[但し（ａ）と（ｂ）の合計量１００質量部]を重合することにより得られる弾性体含有多層重合体である。

弾性体含有重合体（Ｉ）は、アルキルアクリレートを弾性体の主成分として含む多層構造を有するグラフト共重合体であり、成形性を良好にする成分である。

【０００７】

弾性体含有多層重合体（Ｉ）に用いる架橋弾性重合体（ａ）においては、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートと共に、他の共重合可能なビニル系単量体を併用してもよい。ここで、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートとその他の共重合可能なビニル単量体の合計量を１００質量部とした場合、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートの使用量は３５～１００質量部、その他の共重合可能なビニル単量体の使用量は０～６５質量部であることが好ましい。

【０００８】

また、架橋性単量体は、上記アルキルアクリレートと他のビニル系単量体の合計量１００質量部に対して、０．１～１０質量部添加することが好ましい。添加量が０．１質量部以上であれば、弾性体にグラフトされる単量体の量が多くなり、フィルム状等に成形する際

の成形性が良好になる。また、添加量が１０質量部を超えると、添加量の増加に見合う効果が発現しない傾向にあるので、１０質量部以下とするのがコスト的に有利である。この添加量のさらに好ましい範囲は、０．３～７質量部である。

【０００９】

架橋弾性共重合体（ａ）は１層または２層以上の構造とすることができるが、２層以上の構造とする場合は、架橋弾性共重合体（ａ）中アクリル酸アルキルエステルを３５質量％以上含有することが好ましい。

【００１０】

架橋弾性重合体（ａ）に用いる炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートとしては、従来より知られる各種のアルキルアクリレートを使用できる。特に、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート等を用いることが好ましい。

【００１１】

架橋弾性重合体（ａ）に用いるその他の共重合可能なビニル単量体としては、特に制限はないが、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレート、スチレン、アクリルニトリル等を用いることが好ましい。これらは単独であるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００１２】

架橋弾性重合体（ａ）に用いる架橋性単量体としては、特に限定されないが、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、マレイン酸ジアリル、トリメチロールトリアクリレート、アリルシンナメート等を用いることが好ましい。これらは単独であるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００１３】

架橋弾性共重合体（ａ）は、上述した各種の単量体を一括して重合することにより得ることもできるが、必要に応じて２段階以上に分けて重合を行い多層構造としたものを用いることもできる。

【００１４】

弾性体含有多層重合体（Ｉ）を得る為には、架橋弾性重合体（ａ）の存在下に炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートを少なくとも含む単量体をグラフト重合させる。この時、架橋弾性重合体（ａ）の量は、１質量部を越え７０質量部未満であり、アルキルメタクリレートを含有する単量体（ｂ）の量は、３０質量部を越え９９質量部未満[但し（ａ）と（ｂ）の合計量１００質量部]である。

用いる架橋弾性共重合体（ａ）の量は、好ましくは６５％重量部以下である。６５重量部を越えるとロール離型性が低下する傾向にある。

なお、グラフト重合は１段で行なっても良いし、２段以上で行なっても良い。

【００１５】

単量体（ｂ）に含有される炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートとしては、具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等である。炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートは、単量体（ｂ）１００質量部中５０質量％以上であることが好ましい。

単量体（ｂ）には、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレート以外に、これと共重合可能な他のビニル系単量体を併用することができる。この様なビニル単量体としては、特に限定されないが、例えば、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート、スチレン、アクリロニトリル等を用いることが好ましい。これらは単独でまたは２種類以上を組み合わせて用いることができる。

【００１６】

弾性体含有多層重合体（Ｉ）の製造方法、すなわち架橋弾性共重合体（ａ）を得る為の重合および架橋弾性共重合体（ａ）の存在下で行なうグラフト重合は、乳化重合法により行

なうことが好ましい。その重合時には、連鎖移動剤や、その他の重合助剤等を使用してもよい。連鎖移動剤としては公知のものが使用できるが、特にメルカプタン類が好ましい。

【００１７】

以上説明した弾性体含有多層重合体（Ｉ）としては、具体的には、例えば、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートとその他の共重合可能なビニル単量体と架橋性単量体とを含む単量体混合物を乳化重合して得た架橋弾性重合体（ａ）から構成される軟質最内層と、その架橋弾性重合体（ａ）の存在下に、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートとその他の共重合可能なビニル単量体とを含む単量体混合物（ｂ）を乳化重合して形成した硬質最外層とから成る２層構造の弾性体含有多層重合体が好ましい。

【００１８】

また、弾性体含有多層重合体（Ｉ）として、例えば、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートとその他の共重合可能なビニル単量体と架橋性単量体とを含む単量体混合物を乳化重合して最内層重合体を形成し、この最内層重合体の存在下に、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートとその他の共重合可能なビニル単量体と架橋性単量体とを含む単量体混合物を乳化重合して架橋弾性重合体を形成することによって、その最内層重合体と架橋重合体とから成る２層構造の架橋弾性重合体（ａ）を得、この架橋弾性重合体（ａ）の存在下に、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートとその他の共重合可能なビニル単量体とを含む単量体混合物を乳化重合して最外層重合体を形成して得た３層構造の弾性体含有多層重合体も好ましい。

更に、この架橋弾性重合体（ａ）と最外層重合体との間に、両者の中間的な組成を有する中間層を更に設けた４層構造の弾性体含有多層重合体も好ましい。

【００１９】

弾性体含有多層重合体（II）は、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートと架橋性単量体とを少なくとも含む単量体を重合して得られる１層または２層以上の構造を有する架橋弾性重合体（ａ’）７０～９９質量部の存在下に、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートを含有する単量体（ｂ’）を１～３０質量部［但し（ａ’）と（ｂ’）の合計量１００質量％］を重合することにより得られる弾性体含有多層重合体である。

弾性体含有重合体（II）は、上述の通り、アルキルアクリレートを弾性体の主成分として含む多層構造を有するグラフト共重合体であり、成形品に柔軟性を付与する成分である。

【００２０】

弾性体含有多層重合体（II）の架橋弾性重合体（ａ’）において、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートと共に、他の共重合可能なビニル系単量体を併用してもよい。ここで、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートとその他の共重合可能なビニル単量体の合計量を１００質量部とした場合、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートの使用量は３５～１００質量部、その他の共重合可能なビニル単量体の使用量は０～６５質量部であることが好ましい。

【００２１】

架橋弾性共重合体（ａ’）は１層または２層以上の構造とすることができるが、２層以上の構造とする場合は、架橋弾性共重合体（ａ’）の全体としてのアクリル酸アルキルエステルの量が３５質量部以上であればよい。

【００２２】

弾性体含有多層重合体（II）の架橋弾性重合体（ａ’）に用いる炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートとしては、従来より知られる各種のアルキルアクリレートを使用できる。特に、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート等を用いることが好ましい。

【００２３】

架橋弾性重合体（ａ’）に所望により用いるその他の共重合可能なビニル単量体としては、特に制限されないが、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシル

メタクリレート等のアルキルメタクリレート、スチレン、アクリルニトリル等を用いることが好ましい。これらは単独であるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００２４】

架橋弾性重合体（ａ’）に用いる架橋性単量体としては、特に限定されないが、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、マレイン酸ジアリル、トリメチロールトリアクリレート、アリルシンナメート等を用いることが好ましい。これらは単独であるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００２５】

架橋弾性共重合体（ａ’）は、上述した各種の単量体を一括して重合することにより得ることができるが、必要に応じて２段階以上に分けて重合して多層構造とすることもできる。

【００２６】

弾性体含有多層重合体（II）を得る為には、架橋弾性重合体（ａ’）の存在下に炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートを含有する単量体（ｂ’）をグラフト重合させる。

架橋弾性重合体（ａ’）の量は、７０質量部以上９９質量部以下であり、単量体（ｂ’）の量は、１質量部以上３０質量部以下［但し（ａ’）と（ｂ’）の合計量１００質量部］である。

架橋弾性共重合体（ａ’）の量は、好ましくは７５質量部以上である。７５質量％以下になると、成形品の硬度が高くなり、柔軟性が低下する傾向にある。

このグラフト重合は１段で行なっても良いし、２段以上で行なっても良い。

【００２７】

単量体（ｂ’）に含有される炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートとしては、具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等である。

その使用量は、単量体（ｂ’）１００質量部中、５０質量部以上であることが好ましい。

また、単量体（ｂ’）中には、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートの他に、これと共重合可能な他のビニル単量体を含有することができる。共重合可能な他のビニル単量体は、特に限定されないが、例えば、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート、スチレン、アクリロニトリル等を用いることが好ましい。これらは単独でまたは２種類以上を組み合わせて用いることができる。

【００２８】

弾性体含有多層重合体（II）の製造方法、すなわち架橋弾性共重合体（ａ’）を得る為の重合および架橋弾性共重合体（ａ’）の存在下で行なうグラフト重合は、乳化重合法により行なうことが好ましい。

その重合時には、連鎖移動剤や、その他の重合助剤等を使用してもよい。連鎖移動剤としては公知のものが使用できるが、特にメルカプタン類が好ましい。

【００２９】

以上説明した弾性体含有多層重合体（II）としては、具体的には、例えば、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートとその他の共重合可能なビニル単量体と架橋性単量体とを含む単量体混合物を乳化重合して得た架橋弾性重合体（ａ’）から構成される軟質最内層と、その架橋弾性重合体（ａ'）の存在下に、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートとその他の共重合可能なビニル単量体とを含む単量体混合物（ｂ’）を乳化重合して形成した硬質最外層とから成る２層構造の弾性体含有多層重合体が好ましい。

【００３０】

また、弾性体含有多層重合体（II）として、例えば、炭素数１～８のアルキル基を有する

アルキルアクリレートとその他の共重合可能なビニル単量体と架橋性単量体とを含む単量体混合物を乳化重合して最内層重合体を形成し、この最内層重合体の存在下に、炭素数１～８のアルキル基を有するアルキルアクリレートとその他の共重合可能なビニル単量体と架橋性単量体とを含む単量体混合物を乳化重合して架橋弾性重合体を形成することによって、その最内層重合体と架橋重合体とから成る２層構造の架橋弾性重合体（ａ’）を得、この架橋弾性重合体（ａ’）の存在下に、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートを含有する単量体（ｂ’）を乳化重合して最外層重合体を形成して得た３層構造の弾性体含有多層重合体も好ましい。
さらに、この架橋弾性重合体（ａ’）と最外層重合体との間に、両者の中間的な組成を有する中間層を設けた４層構造の弾性体含有多層重合体も好ましい。

【００３１】
本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、他の熱可塑性樹脂（III）を９８～０質量部［但し成分（Ｉ）～（III）の合計量１００質量％］含有させることができる。
用いる熱可塑性樹脂としては特に制限されないが、好ましくは、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートを少なくとも含む単量体を重合して得られる、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０．１１／ｇ以下であるメタクリル系樹脂であることが好ましい。
炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートとしては、特に制限されないが、メチルメタクリレートが最も好ましい。また、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートと共に、これと共重合可能な他のビニル系単量体を併用してもよい。
ここで炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートとその他の共重合可能なビニル単量体の合計量を１００質量部とした場合、炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートの使用量は５０～１００質量部であることが好ましく、その他の共重合可能なビニル単量体の使用量は０～５０質量部であることが好ましい。炭素数１～４のアルキル基を有するアルキルメタクリレートの使用量が５０質量部以上であれば、フィルムやシート成形時の成形性が良好で、また、得られたフィルムの透明性も良好になる。
また、還元粘度は０．１１／ｇ以下のものを用いることで、得られる熱可塑性樹脂組成物の流動性が良好となる。
熱可塑性重合体（III）を製造する為の重合法は特に限定されず、従来より知られる懸濁重合、乳化重合法など各種方法を用いることができる。

【００３２】
本発明に用いるアクリル系高分子共重合体（Ａ）は、アルキル基の炭素数が１～１８のメタクリル酸アルキル単位及び／又はアクリル酸アルキル単量体単位と、それらと共重合可能なビニル系単量体単位とからなり、還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）が３以下、より好ましくは１以下の重合体である。
ここでいう還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）とは、１００mlのクロロホルム中に０．１ｇの重合体を溶解した溶液について、２５℃で測定した還元粘度である。
この還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）が３よりも大きいと、滑性的効果が低下する傾向にある。
また、アルキル基の炭素数が１９以上であると、共重合反応し難くなる傾向にある。

【００３３】
このようなメタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキルとしては、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、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、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、アクリル酸ヘキシル、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、アクリル酸フェニル等が挙げられる。
また、これらと共重合可能なビニル系単量体としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。

【００３４】
メタクリル酸アルキル単量体単位及び／又はアクリル酸アルキル単量体単位と、それと共重合可能なビニル系単量体単位の好ましい質量比は、メタクリル酸アルキル単量体単位４０～９５質量％、アクリル酸アルキル単量体単位５～６０質量％、他のビニル系単量体単位０～３０質量％である。
【００３５】
アクリル系高分子量共重合体の重合方法は乳化重合法が最適で、１段または多段で重合することができる。滑性および分散性を両立させるためには、２段または３段での重合が好ましい。
乳化重合法で製造される場合、ラテックスの状態で得られる。その為、固体にする為に、種々の手段が用いられる。一般的には、酸または塩を用いた急速凝固法により粉体として得ることができる。
この粉体の状態でも十分効果を発揮するものであるが、マトリクス樹脂である熱可塑性樹脂は、通常、ビーズ状粒子、もしくはペレット状の場合が多く、粉体をそのまま使用すると、分級する可能性があるので、顆粒状粉体としておくことが好ましい。
顆粒状粉体にする手段としては、酸もしくは塩による凝固中に溶剤を添加し、酸析して顆粒状にする溶剤法による手段、酸または塩を用いて緩速条件で凝固させて酸析して顆粒状にする緩速凝固法による手段、高温の気流中に、ラテックスを噴霧し、乾燥させて顆粒状粉体とするスプレードライ法による手段等を用いることができる。
【００３６】
本発明に用いるアクリル系高分子共重合体（Ｂ）は、アルキル基の炭素数が１～１８のメタクリル酸アルキル単量体単位及び／又はアクリル酸アルキル単量体単位と、それらと共重合可能なビニル系単量体単位からなり、その還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）が３以上、より好ましくは５以上のアクリル系高分子量共重合体である。
なお、ここでいう還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）とは、１００ｍｌのクロロホルム中に０．１ｇの重合体を溶解した溶液について、２５℃で測定した還元粘度をいう。還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）が３未満であると、粘弾性付与効果が低下する傾向にある。
また、アルキル基の炭素数が１９以上であると、共重合反応し難くなる傾向にある。
【００３７】
このようなメタクリル酸アルキル単量体単位、アクリル酸アルキル単量体単位を構成する単量体としては、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、メタクリル酸フェニル、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、アクリル酸ヘキシル、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、アクリル酸フェニル等が挙げられる。
また、これらと共重合可能なビニル系単量体としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。
【００３８】
メタクリル酸アルキル単量体単位、アクリル酸アルキル単量体単位と、それと共重合可能なビニル系単量体単位の好ましい質量比は、メタクリル酸アルキル単量体単位４０～９５質量％、アクリル酸アルキル単量体単位５～６０質量％、他のビニル系単量体０～３０質量％である。
【００３９】
重合方法は乳化重合法が最適で、１段または多段で重合することができる。滑性および分散性を両立させるためには、２段または３段での重合が好ましい。
乳化重合法で製造される場合、ラテックスの状態で得られる。その為、固体にする為に、種々の手段が用いられる。一般的には、酸または塩を用いた急速凝固法により粉体として得ることができる。
この粉体の状態でも十分効果を発揮するものであるが、マトリクス樹脂である熱可塑性樹脂は、通常、ビーズ状粒子、もしくはペレット状の場合が多く、粉体をそのまま使用する

と、分級する可能性があるので、顆粒状粉体としておくことが好ましい。
顆粒状粉体にする手段としては、酸もしくは塩による凝固中に溶剤を添加し、酸析して顆粒状にする溶剤法による手段、酸または塩を用いて緩速条件で凝固させて酸析して顆粒状にする緩速凝固法による手段、高温の気流中に、ラテックスを噴霧し、乾燥させて顆粒状粉体とするスプレードライ法による手段等を用いることができる。

【００４０】

以上、本発明に用いる弾性体含有多層重合体を含むアクリル系熱可塑性樹脂の好適な例として、弾性体含有多層重合体（Ｉ）、（II）と熱可塑性樹脂（III）とを含んで成る樹脂について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。また、弾性体含有多層重合体を含むアクリル系熱可塑性樹脂において、弾性体含有多層重合体（Ｉ）（II）の含有量は、弾性体含有多層重合体を含むアクリル系熱可塑性樹脂１００質量部を基準として、それぞれ２～９８質量部が好ましい。

【００４１】

弾性体含有多層重合体（Ｉ）のみの系では、充分な柔軟性を付与することが出来ず、また、カレンダー成型時のバンク回りも悪い。逆に、弾性体含有多層重合体（II）のみの系では成型時のロール離型性が悪くなる。弾性体含有多層重合体（Ｉ）（II）を併用することにより、可塑剤、添加剤等を添加することなく、透明性、柔軟性、ロール離型性、バンク回りの良好な熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【００４２】

本発明のアクリル系樹脂組成物は、必要に応じて一般の配合剤、例えば安定剤、加工助剤、滑剤、耐衝撃助剤、発泡剤、充填剤、着色剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、艶消し剤などを含むことができる。

【００４３】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、Ｔダイ法、溶液キャスト法、インフレーション法、カレンダー法など従来より知られる各種のフィルム成形法にて成形することができるが、これらのうち、フィルム成形性やフィルム成型時の熱安定性を考慮すると、カレンダーにより行うことが好ましい。

【００４４】

カレンダー法には、例えば、従来より塩化ビニルフィルムの成形に用いられているような押出機、バンバリーミキサー等の混練機、複数本の金属ロールよりなる製膜装置、および、得られたフィルムを巻き取る巻取機より構成される設備を用いることができる。この場合、混練機での混練状態、ロール製膜装置でのバンク状態、および、ロール面からの剥離性が、成形性の良悪を判断する上で重要である。

【００４５】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物を成形する場合は、上述の各種成形法のうち、押出成形法に該当する方法を用いることも好ましく、これによれば、フィルムやシートのみならず所望の断面形状を有する異型品を良好に成形することができる。

【００４６】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を成形して得た軟質フィルムまたはシートを、基材の表層に配設したり、あるいは基材の表層が三層以上の場合は中間層として配設することで、所望の積層物を製造することができる。
軟質フィルムまたはシートを積層する基材としては、従来より知られる各種の熱可塑性樹脂基材を用いることができる。具体的には、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ＡＢＳ樹脂等が好ましい。また、熱融着しない樹脂や木材、鋼板等の基材等であっても、接着剤を使用して貼り合わせることは可能である。

【００４７】

軟質フィルムを用いた積層物の製造法としては、特に制限なく各種の積層方法が採用できる。特に、加熱ロールを用いる熱ラミネーション法が好ましい。

【００４８】

この軟質フィルムまたはシートは、容易に印刷を施すことが可能であり、その意匠効果を

著しく高めることができる。また、エンボス加工、粘着加工、表面硬化を施すことも可能である。

【００４９】

この軟質フィルムまたはシートの工業用途の具体例としては、農業用ビニルハウス、マーキングフィルム、ポスター、壁紙、発泡シート、屋外用塩ビレザー、塩ビ鋼板の屋根材および外壁材、自動車内外装、家具等の塗装代替、エレベーター内装、雨樋、床材、波板、化粧柱、バインダー、照明の表皮材、断熱フィルム等が挙げられる。

【００５０】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例における部数の記載はすべて質量基準である。また、実施例に用いる略号は以下のとおりである。

ＳＦＳ　：ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート
ＥＤＴＡ：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム
ＭＭＡ　：メチルメタクリレート
ＭＡ　　：メチルアクリレート
ＢＡ　　：ｎ－ブチルアクリレート
ＢＤ　　：１,３－ブチレンジメタクリレート
ＡＭＡ　：アリルメタクリレート
Ｓｔ　　：スチレン
ｎ－ＯＭ：ｎ－オクチルメルカプタン
ｔ－ＢＨ：ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド
ＣＨＰ　：クメンハイドロパーオキサイド
乳化剤（１）：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％混合物の水酸化ナトリウム部分中和物［商品名フォスファノールＬＯ５２９、東邦化学（株）製］。

【００５１】

＜製造例１：弾性体含有多層重合体（Ｘ１）＞

還流冷却器付き反応容器にイオン交換水３００部、炭酸ナトリウム０.０５部および乳化剤（１）０.４８部を加え、７０℃に昇温し、イオン交換水５部に対してＳＦＳ０.４８部、硫酸第一鉄０.４ｐｐｍ、ＥＤＴＡ１.２ｐｐｍを加えた混合物を一括投入した。次に、ＢＡ５１．７５部、Ｓｔ９.８５部、ＡＭＡ０.９部、ｔ－ＢＨ０.３部および乳化剤（１）１.０部からなる混合物を１８５分間で滴下し、１２０分間保持することにより、軟質最内層の重合を行った。

【００５２】

続いて、イオン交換水５部に対してＳＦＳ０.１２部を加えた混合物を一括投入し、１５分後にＭＭＡ３５部、ＭＡ２．５部、ｎ－ＯＭ０.２５部、ｔ－ＢＨ０.０９部および乳化剤（１）０.４部からなる混合物を９０分間かけて滴下し、その後６０分間保持して硬質最外層の重合を完結させて、弾性体含有多層重合体（Ｘ２）のラテックスを得た。

このラテックスを硫酸マグネシウム水溶液で凝固し、ポリマーに対し２０倍量の純水で洗浄し、脱水、乾燥を行い、弾性体含有多層重合体（Ｘ１）の粉末を得た。

【００５３】

＜製造例２：弾性体含有多層重合体（Ｘ２）＞

冷却器付き重合容器内にイオン交換水２５０部を投入し、７０℃に昇温し、イオン交換水５部に対してＳＦＳ０.４８部、硫酸第一鉄０.４ｐｐｍ、ＥＤＴＡ１.２ｐｐｍを加えた混合物を一括投入した。これを窒素下で撹拌後、ＭＭＡ１．９部、ＢＡ７．６部、ＢＤ０.４部、ＡＭＡ０.１部、ＣＨＰ０.０４部および乳化剤（１）１.３部からなる混合物を仕込み、６０分間反応を継続させ最内層重合体の重合を完結した。

【００５４】

続いて、ＭＭＡ１．９部、ＢＡ２１．８５部、ＢＤ１.０部およびＡＭＡ０.２５部からな

る架橋弾性重合体を形成する為の単量体混合物を６０分間で添加し重合して二層架橋ゴム弾性体を得た。この重合体の形成に対して用いたＣＨＰの量は当該単量体混合物に対して０.０５質量％である。

【００５５】

続いて、中間層を形成する為のＭＭＡ４．９５部、ＢＡ４．９５部、ＡＭＡ０.１部およびＣＨＰ０.０２部からなる混合物を反応させて中間層を形成し、最後に最外層重合体を形成する為のＭＭＡ５５部、ｎ－ＯＭ０.１９部およびｔ－ＢＨ０.０８部からなる単量体混合物を反応させて最外層重合体を形成し、弾性体含有多層重合体（Ｘ２）のラテックスを得た。

このラテックスを硫酸マグネシウム水溶液で凝固し、ポリマーに対し２０倍量の純水で洗浄し、脱水、乾燥を行い、弾性体含有多層重合体（Ｘ２）の粉末を得た。

【００５６】

＜製造例３：弾性体含有多層重合体（Ｙ１）＞

還流冷却器付き反応容器にイオン交換水３００部、炭酸ナトリウム０.０５部および乳化剤（１）０.４８部を加え、７０℃に昇温し、イオン交換水５部に対してＳＦＳ０.４８部、硫酸第一鉄０.４ｐｐｍ、ＥＤＴＡ１.２ｐｐｍを加えた混合物を一括投入した。次に、ＢＡ５１.６７５部、Ｓｔ１１.９２５部、ＭＭＡ１５.９部、ＡＭＡ０.５部、ｔ－ＢＨ０.３部および乳化剤（１）１.０部からなる混合物を１８５分間で滴下し、１２０分間保持することにより、軟質最内層の重合を行った。

【００５７】

続いて、イオン交換水５部に対してＳＦＳ０.１２部を加えた混合物を一括投入し、１５分後にＭＭＡ１９．０部、ＢＡ０．８部、Ｓｔ０.２部、ｎ－ＯＭ０.２５部、ｔ－ＢＨ０.０９部および乳化剤（１）０.４部からなる混合物を９０分間かけて滴下し、その後６０分間保持して硬質最外層の重合を完結させて、弾性体含有重合体（Ｙ１）のラテックスを得た。

このラテックスを硫酸マグネシウム水溶液で凝固し、ポリマーに対し２０倍量の純水で洗浄、脱水、乾燥を行い、弾性体含有多層重合体（Ｙ１）の粉末を得た。

【００５８】

＜製造例４：弾性体含有多層重合体（Ｙ２）＞

冷却器付き重合容器内にイオン交換水２５０部を投入し、７０℃に昇温し、イオン交換水５部に対してＳＦＳ０.４８部、硫酸第一鉄０.４ｐｐｍ、ＥＤＴＡ１.２ｐｐｍを加えた混合物を一括投入した。これを窒素下で撹拌後、ＭＭＡ８．２４部、ＢＡ７．７６部、ＢＤ０.４部、ＡＭＡ０.１部、ＣＨＰ０.０４部および乳化剤（１）１.３部からなる混合物を仕込み、６０分間反応を継続させ最内層重合体の重合を完結した。

【００５９】

続いて、ＭＭＡ８.１８部、ＢＡ２３.３２部、ＢＤ１.０部およびＡＭＡ０.２５部からなる架橋弾性重合体を形成する為の単量体混合物を６０分間で添加し重合して二層架橋ゴム弾性体を得た。この重合体の形成に対して用いたＣＨＰの量は当該単量体混合物に対して０.０５質量％である。

【００６０】

続いて、中間層を形成する為のＭＭＡ２２.６８部、ＢＡ１０．４７部、ＡＭＡ０.１部およびＣＨＰ０.０２部からなる混合物を反応させて中間層を形成し、最後に最外層重合体を形成する為のＭＭＡ１７.５部、ｎ－ＯＭ０.１９部およびｔ－ＢＨ０.０８部からなる単量体混合物を反応させて最外層重合体を形成し、弾性体含有多層重合体（Ｙ２）のラテックスを得た。

このラテックスを硫酸マグネシウム水溶液で凝固し、ポリマーに対し２０倍量の純水で洗浄し、脱水、乾燥を行い、弾性体含有多層重合体（Ｙ２）の粉末を得た。

【００６１】

［製造例５：アクリル系高分子共重合体（Ａ）の製造］

撹拌機および還流冷却器付き反応器に、イオン交換水を２８０質量部、アルケニルコハク

酸カリウムを１.５質量部、過硫酸アンモニウムを２質量部、メチルメタクリレートを２５質量部、ｎ－オクチルメルカプタンを０.０５質量部を仕込み、容器内を窒素で置換した後、攪拌下、６５℃に昇温し、２時間加熱攪拌した。
続いて、ｎ－ブチルメタクリレートが２５質量部、ｎ－ブチルアクリレートが２５質量部、ｎ－オクチルメルカプタンが０.５質量部の混合物を１時間かけて滴下し、添加終了後、さらに２時間攪拌した。
その後、この反応系に、メチルメタクリレートが２５質量部、ｎ－オクチルメルカプタンが０.０３質量部の混合物を３０分かけて添加し、さらに２時間攪拌し、重合を終了し、ラテックス状のアクリル系高分子共重合体（ＬＡ）を得た。このアクリル系高分子共重合体の還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）は０.８であった。
攪拌機の付いた反応器に、イオン交換水を６００質量部、硫酸を３質量部仕込み、５０℃に加温し、攪拌しながら５分かけて上記調製したラテックス（ＬＡ）を投入し、投入後、９５℃に昇温し、５分間保持した後、濾過、洗浄、乾燥し、酸析品であるアクリル系高分子共重合体（Ａ）を得た。

【００６２】

［製造例６：アクリル系高分子共重合体（Ｂ）の製造］
攪拌機および還流冷却器付き反応器に、イオン交換水を２８０質量部、アルケニルコハク酸カリウムを１.５質量部、過硫酸アンモニウムを２質量部、メチルメタクリレートを９２質量部、 ｎ－ブチルアクリレートが８質量部、ｎ－オクチルメルカプタンを０.０３質量部を仕込み、容器内を窒素で置換した後、攪拌下、６５℃に昇温し、４時間加熱攪拌し、重合を終了し、ラテックス状のアクリル系高分子共重合体（ＬＢ）を得た。
このアクリル系高分子共重合体の還元粘度（ηｓｐ／Ｃ）は８．１であった
攪拌機の付いた反応器に、イオン交換水を６００質量部、硫酸を３質量部仕込み、５０℃に加温し、攪拌しながら５分かけて上記調製した（ＬＢ）を投入し、投入後、９５℃に昇温し、５分間保持した後、濾過、洗浄、乾燥し、アクリル系高分子量重合体（Ｂ）を得た。

【００６３】

＜実施例１～２４および比較例１～１４＞
弾性体含有重合体（Ｘ１）、（Ｘ２）、（Ｙ１）、（Ｙ２）および、表１、２に示すその他の原料を用い、ブレンダーにて表１、２に示す配合量で混合し、バンバリーミキサーにて混練して各種の樹脂組成物を得た。表１、２に示すその他の原料は、以下のものを用いた。
熱可塑性樹脂（III）：ＭＭＡ樹脂（三菱レイヨン（株）製アクリペットＭＦ）ＤＯＰ：フタル酸ジ－ｎ－オクチル（三菱化学（株）製ＤＯＰ）
ポリエチレンワックス：ハイワックス２２０ＭＰ（三井化学（株）製）

【００６４】

これら樹脂組成物を用いて、逆Ｌ型のカレンダーロールにより、成形温度１８０℃の条件で、厚さ０．５ｍｍのシートを製造した。そのカレンダー加工における樹脂組成物のロール離型性、バンク状態、また製造されたシートの表面状態および成型品の物性を以下の方法に従って調べた。結果を表２に示す。
なお、各評価は以下の方法により行った。
［バンク状態］
バンクが均一な状態で回転しているときを良好（○）とし、そうでないときを不良（×）とし、やや不均一な状態で回転しているときを（△）とした。
［ロール離型性］
樹脂がロール面から剥がれなくなるまでの時間を測定した
［ブリードアウト］
ギアオーブン１００℃×１２０分、荷重１０ｋｇ／１００ｃｍ^{2}の条件で、シート２枚をガラス板に挟み、荷重をかけた状態で加熱し、目視にてシートの表面状態、透明性を観察し、全くブリードしていない時を（○）とし、ややブリードしている時を（△）とし、ブ

リードしている時を（×）とした。
［透明性］
ロールから取り出したシートの表面を目視にて観察し、透明である時を良好（○）とし、そうでない時を不良（×）とし、半透明を（△）とした。
[柔軟性]
ＪＩＳ　Ｋ７２１５　に準拠し、デュロメータ硬さ試験を行った（サンプル厚み：６ｍｍ）

【００６５】
【表１】

	弾性体含有多層重合体(I)		弾性体含有多層重合体(II)		熱可塑性樹脂(II)	アクリル系高分子共重合体(A)	アクリル系高分子共重合体(B)
	（X１）	（X２）	（Y１）	（Y２）			
実施例１	99		1			3	1
実施例２	50		50			3	1
実施例３	1		99			3	1
実施例４	99			1		3	1
実施例５	50			50		3	1
実施例６	1			99		3	1
実施例７		99	1			3	1
実施例８		50	50			3	1
実施例９		1	99			3	1
実施例１０		99		1		3	1
実施例１１		50		50		3	1
実施例１２		1		99		3	1
実施例１３	45		45		10	3	1
実施例１４	25		25		50	3	1
実施例１５		45		45	10	3	1
実施例１６		25		25	50	3	1
実施例１７	50		50				

【００６６】
【表２】

【００６７】
【表３】

	弾性体含有多層重合体(I)		弾性体含有多層重合体(II)		熱可塑性樹脂(II)	ｱｸﾘﾙ系高分子共重合体(A)	ｱｸﾘﾙ系高分子共重合体(B)	その他成分
	(Ｘ１)	(Ｘ２)	(Ｙ１)	(Ｙ２)				
比較例１	100							
比較例２		100						
比較例３			100					
比較例４				100				
比較例５	90				10			
比較例６	50				50			
比較例７	10				90			
比較例８		90			10			
比較例９		50			50			
比較例１０		10			90			
比較例１１			90		10			
比較例１２			50		50			
比較例１３			10		90			
比較例１４				90	10			
比較例１５				50	50			
比較例１６				10	90			
比較例１７	100					3	1	
比較例１８			100			3	1	
比較例１９	50		50					ＤＯＰ　３０
比較例２０	50		50					ﾊｲﾜｯｸｽ220ＭＰ１

	カレンダー加工性		物性		
	ロール離型性	バンク状態	柔軟性	ブリードアウト	透明性
実施例１	○	○	70	○	○
実施例２	○	○	50	○	○
実施例３	○	○	30	○	○
実施例４	○	○	75	○	○
実施例５	○	○	52	○	○
実施例６	○	○	34	○	○
実施例７	○	○	75	○	○
実施例８	○	○	52	○	○
実施例９	○	○	31	○	○
実施例１０	○	○	77	○	○
実施例１１	○	○	54	○	○
実施例１２	○	○	36	○	○
実施例１３	○	○	58	○	○
実施例１４	○	○	80	○	○
実施例１５	○	○	38	○	○
実施例１６	○	○	61	○	○
実施例１７	○’	○’	48	○	○

【００６８】
【表４】

	カレンダー加工性		物性			
	ロール離型性	バンク状態	柔軟性	ブリードアウト	透明性
比較例１	○	×	71	○	○
比較例２	○	×	78	○	○
比較例３	×	○	30	○	○
比較例４	×	○	37	○	○
比較例５	○	△	79	○	○
比較例６	○	△	90以上	○	○
比較例７	○	△	90以上	○	○
比較例８	○	△	80	○	○
比較例９	○	△	90以上	○	○
比較例１０	○	△	90以上	○	○
比較例１１	×	○	32	○	○
比較例１２	×	○	90以上	○	○
比較例１３	×	○	90以上	○	○
比較例１４	×	○	35	○	○
比較例１５	×	○	90以上	○	○
比較例１６	×	○	90以上	○	○
比較例１７	△	△	50	×	×
比較例１８	○	△	50	×	×
比較例１９	○	△	69	○	○
比較例２０	△	○	32	○	○

【００６９】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、優れた耐候性を示し、かつ柔軟性、耐ブリードアウト性、透明性にも優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できる。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、カレンダー成形性や押出成形性などの成形性に優れ、上述の良好な特性を有する軟質フィルム、シートあるいは異型品などを良好に成形でき、それら成形品は多方面での使用が可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C08L 101/00 (2006.01) C08L 101/00

(56)参考文献 特開平09－100385（JP，A）
特開昭60－161449（JP，A）
特開平10－306192（JP，A）
特開2000－302935（JP，A）
特開2001－064469（JP，A）
特開2002－020571（JP，A）
特開2003－183471（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)
C08L 1/00-101/16
C08J 5/18
C08F 2/44