



(10) 授权公告号 CN 115315480 B

(45) 授权公告日 2024.12.06

(21) 申请号 202180022720.6

(22) 申请日 2021.03.26

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115315480 A

(43) 申请公布日 2022.11.08

(30) 优先权数据  
2020-055466 2020.03.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2021/012887 2021.03.26

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/193922 JA 2021.09.30

(73) 专利权人 株式会社可丽丽  
地址 日本冈山县仓敷市

(72) 发明人 野本祐作 戒能诚史

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219  
专利代理师 杨海荣 曲盛

(51) Int.Cl.  
C08L 33/12 (2006.01)  
C08L 33/24 (2006.01)  
C08L 53/00 (2006.01)  
C08F 8/48 (2006.01)  
C08F 220/14 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 4888387 A, 1989.12.19

审查员 冯熙

权利要求书1页 说明书28页

(54) 发明名称

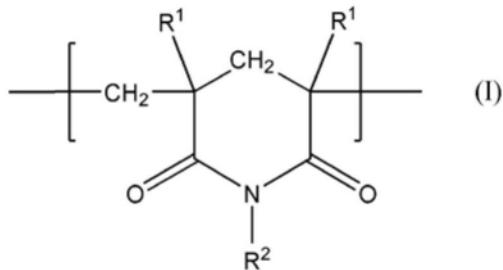
丙烯酸类组合物和成形体

(57) 摘要

本发明提供了一种丙烯酸类树脂组合物,含有:51~99质量%的丙烯酸类共聚物(A),其含有30~87质量%的甲基丙烯酸甲酯单元;6~40质量%的在主链中具有至少一个环结构的结构单元(R),所述结构单元(R)选自由戊二酸酐单元和未取代或N取代的戊二酰亚胺单元组成的组;7~30质量%的 $\alpha$ -甲基苯乙烯单元;和0~20质量%的可与甲基丙烯酸甲酯共聚的其它乙烯基类单体单元(C),并且含有1~49质量%的弹性体(B)。

1. 一种丙烯酸类树脂组合物,所述丙烯酸类树脂组合物包含:

51~99质量%的丙烯酸类共聚物(A),其含有30~87质量%的甲基丙烯酸甲酯单元,6~40质量%的结构单元(R),7~30质量%的 $\alpha$ -甲基苯乙烯单元,和0~20质量%的可与甲基丙烯酸甲酯共聚的其它乙烯基类单体单元(C),其中所述结构单元(R)为由式(I)表示的N取代的戊二酰亚胺单元



在式(I)中, $R^1$ 各自独立地为氢原子或甲基基团,并且 $R^2$ 为具有1~18个碳原子的烷基基团、具有3~12个碳原子的环烷基基团、或具有6~15个碳原子的含芳环的有机基团;以及1~49质量%的弹性体(B),

其中所述可与甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其它乙烯基类单体单元(C)包含选自由丙烯酸酯单体、芳族乙烯基单体和乙烯基氰单体组成的组中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的丙烯酸类树脂组合物,其中所述可与甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其它乙烯基类单体单元(C)由选自由丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、苯乙烯和丙烯腈组成的组中的至少一种形成。

3. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸类树脂组合物,其中所述可与甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其它乙烯基类单体单元(C)由苯乙烯形成。

4. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸类树脂组合物,其中所述弹性体(B)包含含有甲基丙烯酸酯单元和丙烯酸酯单元的多层共聚物弹性体。

5. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸类树脂组合物,其中所述弹性体(B)包含由含有甲基丙烯酸酯单元的聚合物嵌段(b1)和含有丙烯酸酯单元的聚合物嵌段(b2)构成的嵌段共聚物弹性体。

6. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸类树脂组合物,其中通过JIS K7206的B50方法中规定的方法测定时,成形体的软化温度为110°C以上。

7. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸类树脂组合物,其中饱和吸水率为2.5%以下。

8. 一种成形体,所述成形体包含根据权利要求1~7中任一项所述的丙烯酸类树脂组合物。

9. 一种膜,所述膜包含根据权利要求1~7中任一项所述的丙烯酸类树脂组合物。

## 丙烯酸类组合物和成形体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯酸类树脂组合物和成形体。

### 背景技术

[0002] 甲基丙烯酸类树脂的优异之处在于透明性、耐候性、表面硬度等。通过将含有甲基丙烯酸类树脂的丙烯酸类树脂组合物成形,能够获得用于显示构件、电子和电气构件、输送部件等的各种构件。近年来,要求改善各种构件的性能,特别是,强烈要求改善耐热性。

[0003] 为了改善耐热性,提出了在主链骨架中具有环结构的丙烯酸类树脂组合物。例如,专利文献1公开了一种改性甲基丙烯酸类树脂,其含有源自甲基丙烯酸甲酯等的结构单元,和在主链中具有至少一个环结构并选自由内酯环单元、戊二酸酐单元和N取代或未取代的戊二酰亚胺单元组成的组的结构单元。另外,专利文献2公开了含有(甲基)丙烯酸酯单体单元、不饱和二羧酸酐单体单元和不饱和芳族乙烯基单体单元的共聚物。

[0004] 此外,由于具有高耐热性的丙烯酸类树脂相对地具有低强度和低韧性,因此存在如下担忧:成形体的耐冲击性不足,并且在膜的成形加工性和操作性方面生产率劣化。作为改善耐热性丙烯酸类树脂的强度的技术,公开了一种含有弹性体的技术。专利文献3公开了将具有多层结构的交联弹性体作为弹性体包含在含有戊二酸酐单元的丙烯酸类树脂中的技术。另外,专利文献4公开了向含有马来酸酐单元的丙烯酸类树脂中添加丙烯酸类橡胶作为弹性体的技术。此外,专利文献5公开了将含有甲基丙烯酸酯聚合物嵌段和丙烯酸酯聚合物嵌段的嵌段共聚物作为弹性体添加到含有在主链中具有至少一个环结构的结构单元的丙烯酸类树脂中的技术,所述结构单元选自由内酯环单元、马来酸酐单元、戊二酸酐单元、戊二酰亚胺单元、N取代的马来酰亚胺单元和四氢吡喃环结构单元组成的组。专利文献6公开了向玻璃化转变温度为120°C以上并且折射率为1.50以上的丙烯酸类树脂中添加接枝共聚物作为弹性体的技术,并且作为丙烯酸类树脂的甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物的酰亚胺化树脂在实施例中进行了描述。

[0005] 引文列表

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:JP2017-179103A

[0008] 专利文献2:W02014/021264A1

[0009] 专利文献3:JP2000-178399A

[0010] 专利文献4:JPH05-119217A

[0011] 专利文献5:JP2016-008225A

[0012] 专利文献6:JP2009-203348A

### 发明内容

[0013] 技术问题

[0014] 在现有技术中公开的任何技术中,耐热性丙烯酸类树脂的强度都得到了改善,但

观察到了表面硬度的劣化、由于吸水率增加导致的尺寸稳定性的劣化等,并且不能充分表现出丙烯酸类树脂中本来具有的优异特性。

[0015] 鉴于上述情况,本发明的目的在于提供维持耐热性和机械强度(韧性)并且具有优异的表面硬度和尺寸稳定性的丙烯酸类树脂组合物和成形体。

[0016] 问题的解决方案

[0017] 作为用于实现上述目的的研究的结果,完成了包括以下实施方式的本发明。

[0018] [1]

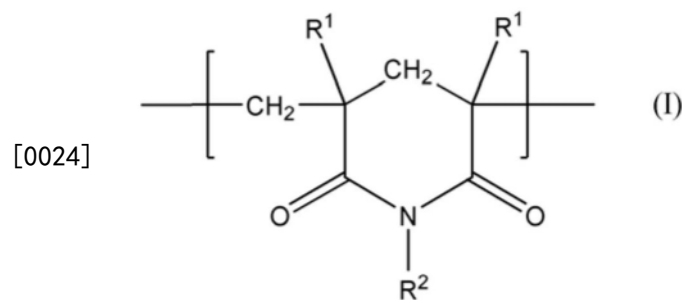
[0019] 一种丙烯酸类树脂组合物,所述丙烯酸类树脂组合物含有:

[0020] 51~99质量%的丙烯酸类共聚物(A),其含有30~87质量%的甲基丙烯酸甲酯单元,6~40质量%的在主链中具有至少一个环结构的结构单元(R),7~30质量%的 $\alpha$ -甲基苯乙烯单元,和0~20质量%的可与甲基丙烯酸甲酯共聚的其它乙烯基类单体单元(C),其中所述结构单元(R)选自由戊二酸酐单元和N取代或未取代的戊二酰亚胺单元组成的组;以及

[0021] 1~49质量%的弹性体(B)。

[0022] [2]

[0023] 根据[1]所述的丙烯酸类树脂组合物,其中所述结构单元(R)是由式(I)表示的N取代的戊二酰亚胺单元:



[0025] 在式(I)中, $R^1$ 各自独立地为氢原子或甲基基团,并且 $R^2$ 为具有1~18个碳原子的烷基基团、具有3~12个碳原子的环烷基基团、或具有6~15个碳原子的含芳环的有机基团。

[0026] [3]

[0027] 根据[1]或[2]所述的丙烯酸类树脂组合物,其中所述可与甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其它乙烯基类单体单元(C)包含选自由丙烯酸酯单体、芳族乙烯基单体和乙烯基氰单体组成的组中的至少一种。

[0028] [4]

[0029] 根据[1]~[3]中任一项所述的丙烯酸类树脂组合物,其中所述可与甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其它乙烯基类单体单元(C)包含选自由丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、苯乙烯和丙烯腈组成的组中的至少一种。

[0030] [5]

[0031] 根据[1]~[3]中任一项所述的丙烯酸类树脂组合物,其中所述可与甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其它乙烯基类单体单元(C)包含苯乙烯。

[0032] [6]

[0033] 根据[1]~[5]中任一项所述的丙烯酸类树脂组合物,其中所述弹性体(B)包含含有甲基丙烯酸酯单元和丙烯酸酯单元的多层共聚物弹性体。

[0034] [7]

[0035] 根据[1] ~ [6]中任一项所述的丙烯酸类树脂组合物,其中所述弹性体(B)含有嵌段共聚物弹性体,所述嵌段共聚物弹性体包含含有甲基丙烯酸酯单元的聚合物嵌段(b1)和含有丙烯酸酯单元的聚合物嵌段(b2)。

[0036] [8]

[0037] 根据[1] ~ [7]中任一项所述的丙烯酸类树脂组合物,其中当通过JIS K7206的B50方法中规定的方法测定时,成形体的软化温度为110°C以上。

[0038] [9]

[0039] 根据[1] ~ [8]中任一项所述的丙烯酸类树脂组合物,其中饱和吸水率为2.5%以下。

[0040] [10]

[0041] 一种成形体,所述成形体含有根据[1] ~ [9]中任一项所述的丙烯酸类树脂组合物。

[0042] [11]

[0043] 一种膜,所述膜含有根据[1] ~ [9]中任一项所述的丙烯酸类树脂组合物。

[0044] 发明的有益效果

[0045] 根据本发明,能够获得具有高耐热性和低吸水性成形体、以及具有优异尺寸稳定性和高表面硬度的膜。

### 具体实施方式

[0046] 本发明的丙烯酸类树脂组合物含有丙烯酸类共聚物(A)和弹性体(B)。所述丙烯酸类树脂组合物中的丙烯酸类共聚物(A)的含量为51~99质量%,优选为55~95质量%,还更优选为60~90质量%。当所述丙烯酸类树脂组合物中的丙烯酸类共聚物(A)的含量为51质量%以上时,耐热性和表面硬度优异,并且当所述丙烯酸类树脂组合物中的丙烯酸类共聚物(A)的含量为99质量%以下时,脆性得以防止。

[0047] (丙烯酸类共聚物(A))

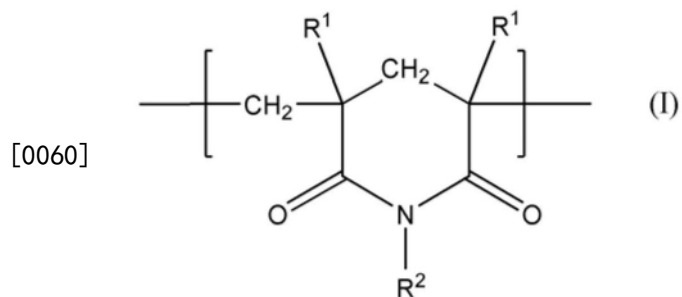
[0048] 根据本发明的丙烯酸类共聚物(A)含有甲基丙烯酸甲酯单元、 $\alpha$ -甲基苯乙烯单元和结构单元(R)。根据本发明的丙烯酸类共聚物可以进一步含有可与甲基丙烯酸甲酯共聚的其它乙烯基类单体单元(C)。所述可与甲基丙烯酸甲酯共聚的其它乙烯基类单体单元(C)可以含有由下式(A)表示的甲基丙烯酰胺单元和由下式(B)表示的2-(羟基烷基)丙烯酸甲酯单元。



[0057] 所述具有2,6-二氧代二氢吡喃二基结构的单元可以通过JP2007-197703A、JP2010-096919A等中描述的方法,例如通过相邻的两个源自(甲基)丙烯酸的结构单元的分子内环化、源自(甲基)丙烯酸的结构单元和源自(甲基)丙烯酸甲酯的结构单元的分子内环化等,而包含在丙烯酸类共聚物中。JP2007-197703A和JP2010-096919A通过引用整体并入本文。

[0058] 所述N取代或未取代的戊二酰亚胺单元是具有N取代或未取代的2,6-二氧代哌啶二基结构的单元。

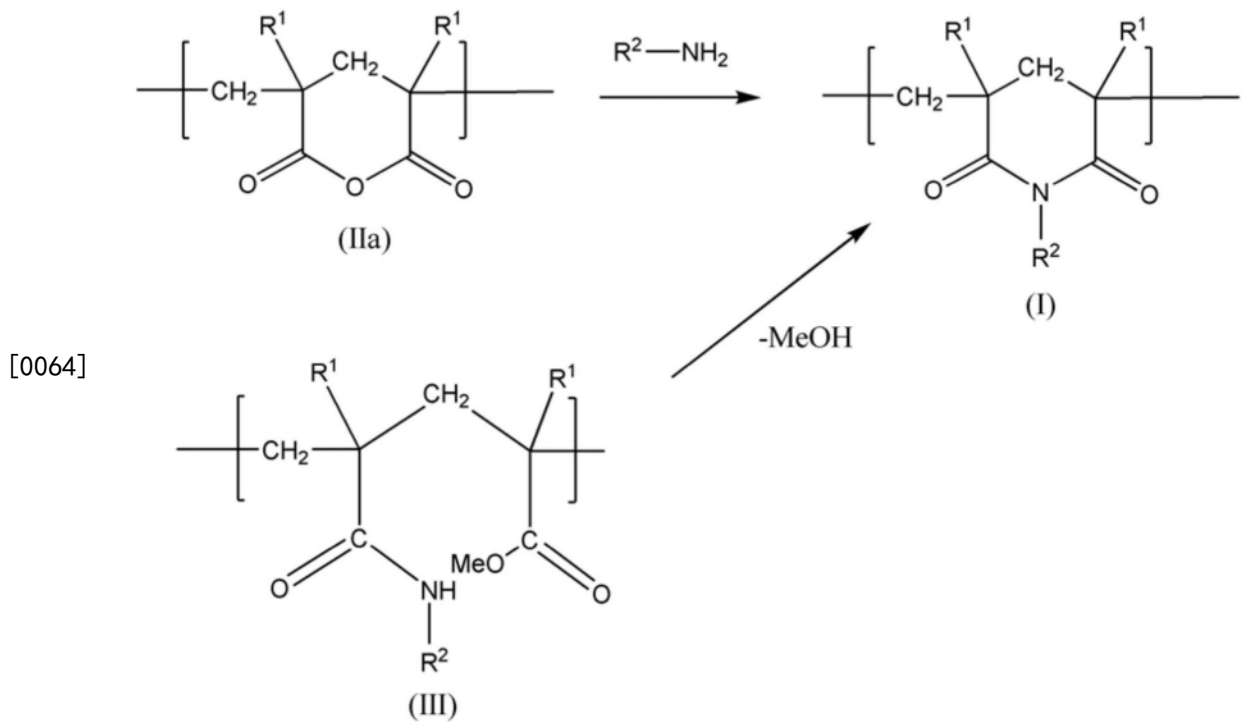
[0059] 所述具有N取代或未取代的2,6-二氧代哌啶二基结构的单元的实例可以包括由式(I)表示的结构单元。



[0061] 在式(I)中, $R^1$ 各自独立地为氢原子或甲基基团,并且两个 $R^1$ 优选为甲基基团。 $R^2$ 为氢原子、具有1~18个碳原子的烷基基团、具有3~12个碳原子的环烷基基团、或具有6~15个碳原子的含芳环的有机基团,由于能够降低吸水率,优选甲基基团、正丁基基团、环己基基团或苄基基团,更优选甲基基团、正丁基基团或环己基基团,最优选甲基基团。

[0062] 由式(I)表示的结构单元可以例如如方案(i)所示通过相应的酸酐(IIa)与由 $R^2NH_2$ 表示的酰亚胺化剂的反应来制备,或者可以通过具有式(III)的部分结构的共聚物的分子内环化反应来制备。优选进行加热以通过分子内环化反应将由式(III)表示的结构单元转化为由式(I)表示的结构单元。

[0063] 方案(i)



[0065] (在所述式中,  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  如上文所定义。)

[0066] 所述N取代或未取代的戊二酰亚胺单元可以通过W02005/10838A1、JP2010-254742A、JP2008-273140A、JP2008-274187A等中描述的方法,具体而言,通过使相邻的两个源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元或戊二酸酐单元与酰亚胺化剂反应来获得,所述酰亚胺化剂例如为含脂族烃基的胺如氨、甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、叔丁胺或正己胺,含芳族烃基的胺如苯胺、甲苯胺或三氯苯胺,含脂环族烃基的胺如环己胺、脲、1,3-二甲基脲、1,3-二乙基脲或1,3-二丙基脲。其中,优选甲胺。W02005/10838A1、JP2010-254742A、JP2008-273140A和JP2008-274187A通过引用整体并入本文。在酰亚胺化反应期间,甲基丙烯酸甲酯单元的一部分可能水解变成羧基基团,并且优选通过用酯化剂处理的酯化反应使该羧基基团恢复为原始的甲基丙烯酸甲酯单元。所述酯化剂没有特别限制,只要能够表现出本申请的效果即可,并且可以适当地使用碳酸二甲酯和三甲基乙酸酯(trimethyl acetate)。另外,除了酯化剂以外,还可以将叔胺如三甲胺、三乙胺或三丁胺作为催化剂组合使用。

[0067] 在根据本发明的丙烯酸类共聚物(A)中,相对于所有结构单元,结构单元(R)的比例为6~40质量%,优选为7.5~35质量%,更优选为8~30质量%。所述丙烯酸类共聚物的取向双折射可以通过改变结构单元(R)对甲基丙烯酸甲酯的比率来改变。另外,随着结构单元(R)的含量增加,所述丙烯酸类共聚物的耐热性改善,但所述丙烯酸类共聚物的柔软性、与其它共聚物的相容性和成形加工性倾向于劣化。

[0068] 可与甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其它乙烯基类单体单元(C)(下文中,可能描述为单体单元(C))的实例包括丙烯酸酯单体单元(C-1)、芳族乙烯基单体单元(C-2)、乙烯基氰单体单元(C-3)和除这些单元以外的单体单元(C-4)。可与甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其它乙烯基类单体单元(C)可以单独使用或以其中两种以上的组合使用。

[0069] 作为单体单元(C),可以根据本发明的丙烯酸类共聚物所要求的特性来选择适当的材料,并且在特别要求例如热稳定性、流动性、耐化学性、光学特性和与其它树脂的相容

性的特性的情况下,优选选自由丙烯酸酯单体单元、芳族乙烯基单体单元和乙烯基氰单体单元组成的组中的至少一种。

[0070] 构成根据本发明的丙烯酸类共聚物的丙烯酸酯单体单元(C-1)没有特别限制,并且从耐热性、流动性、耐热稳定性、生产率等观点来看,优选为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸苄基酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苯基酯等,更优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯等,从生产率的观点来看,还更优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等。

[0071] 所述丙烯酸酯单体单元(C-1)可以单独使用或以其中两种以上的组合使用。

[0072] 在使用丙烯酸酯单体单元(C-1)的情况下,从耐热性和热稳定性的观点来看,相对于全部结构单元,其含量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下。

[0073] 构成根据本发明的丙烯酸类共聚物的芳族乙烯基单体单元(C-2)没有特别限制,从耐热性、流动性、耐热稳定性、生产率等观点来看,苯乙烯(St)、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯、间乙基苯乙烯、邻乙基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、1,1-二苯基乙烯、异丙烯基甲苯、异丙烯基乙基苯、异丙烯基丙基苯、异丙烯基丁基苯、异丙烯基苄基苯、异丙烯基己基苯、异丙烯基辛基苯等是优选的,并且从在下文描述的前体聚合物的制造期间与 $\alpha$ -甲基苯乙烯的共聚反应性的观点来看,更优选苯乙烯。

[0074] 所述芳族乙烯基单体单元(C-2)可以单独使用或以其中两种以上的组合使用。

[0075] 在使用芳族乙烯基单体单元(C-2)的情况下,从耐热性和热稳定性的观点来看,相对于所有结构单元,其含量优选为3质量%以上且20质量%以下,更优选为4质量%以上且15质量%以下。

[0076] 构成根据本发明的丙烯酸类共聚物的乙烯基氰单体单元(C-3)没有特别限制,从耐热性、流动性、耐热稳定性、耐化学性、生产率等的观点来看,优选丙烯腈(AN)、甲基丙烯腈、亚乙烯基氰化物(vinylene cyanide)等,其中,从可获得性和耐化学性赋予的观点来看,优选丙烯腈。

[0077] 所述乙烯基氰单体单元(C-3)可以单独使用或以其中两种以上的组合使用。

[0078] 在使用乙烯基氰单体单元(C-3)的情况下,从耐热性和热稳定性的观点来看,相对于全部结构单元,其含量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下。

[0079] 形成构成根据本发明的丙烯酸类共聚物的除(C-1)~(C-3)以外的单体单元(C-4)的单体没有特别限制,可以是对应于由式(A)表示的甲基丙烯酰胺单元的单体或对应于由式(B)表示的2-(羟基烷基)丙烯酸酯单元的单体,并且其实例包括酰胺如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺;通过用丙烯酸或甲基丙烯酸将乙二醇或其低聚物的两端羟基基团酯化而获得的单体,例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;通过用丙烯酸或甲基丙烯酸将两个醇的羟基基团酯化而获得的单体,例如新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯;以及通过用丙烯酸或甲基丙烯酸将多元醇衍生物酯化而获得的单体,例如三羟甲基丙烷和季戊四醇。

[0080] 在构成上述单体单元(C)的单体中,从可获得性的观点来看,优选选自由丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯、苯乙烯和丙烯腈组成的组中的至少一种,并且从耐湿性的观点来看,更优选苯乙烯。

[0081] 在根据本发明的丙烯酸类共聚物中,相对于所有结构单元,所述可与甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其它乙烯基类单体单元(C)的比例优选为0~20质量%,更优选为0~15质量%,还更优选为0~10质量%。当所述可与甲基丙烯酸甲酯单元共聚的其它乙烯基类单体单元(C)的比例超过20质量%时,所述丙烯酸类共聚物的耐热性和刚性降低。需要说明的是,甲基丙烯酸甲酯单元、 $\alpha$ -甲基苯乙烯单元、结构单元(R)和单体单元(C)的比例可以通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等来测定。

[0082] 根据本发明的丙烯酸类共聚物(A)的重均分子量(Mw)优选为40,000~200,000,更优选为50,000~180,000,还更优选为55,000~160,000。当Mw为40,000以上时,本发明的成形体的强度、韧性等改善。当Mw为200,000以下时,所述丙烯酸类共聚物的流动性改善,并且成形加工性改善。

[0083] 重均分子量(Mw)是将通过凝胶渗透色谱法测定的色谱图换算成标准聚苯乙烯的分子量而计算的值。

[0084] 根据本发明的丙烯酸类共聚物(A)的酸值优选为0.01~0.30mmol/g,更优选为0.05~0.28mmol/g。所述酸值是丙烯酸类共聚物中的羧酸单元和羧酸酐单元的含量成比例的值。酸值可以例如通过JP2005-23272A中描述的方法计算。当酸值在上述范围内时,耐热性、机械性能和成形加工性之间的平衡优异。

[0085] 根据本发明的丙烯酸类共聚物(A)的玻璃化转变温度的下限优选为130°C,更优选为131°C,还更优选为132°C,并且根据本发明的丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度的上限没有特别限制,优选为160°C。

[0086] 在本文中,“玻璃化转变温度(Tg)”是根据JIS K7121测定的。具体而言,一旦温度升高至230°C,则进行冷却至室温,然后在以10°C/分钟从室温升温至230°C的条件下测定DSC曲线。将从第二次升温时测定的DSC曲线获得的中点确定为“玻璃化转变温度(Tg)”。

[0087] 根据本发明的丙烯酸类共聚物(A)的饱和吸水率是在以下条件下测定的。将所述丙烯酸类共聚物压制成形以获得厚度为1.0mm的片。从所获得的压制成形片的中央部切出50mm×50mm尺寸的试验片,并且所述试验片用干燥机在80°C干燥16小时以上。将经干燥的试验片在干燥器中冷却至室温后,精确至0.1mg测定重量,并且将该重量定义为初始重量 $W_0$ 。将试验片浸入23°C的蒸馏水中,浸渍24小时后,将试验片从水中取出,并用洁净且干燥的布或滤纸将表面上的水分完全擦去。在从水中取出1分钟内,再次精确至0.1mg对试验片称重。再次浸渍试验片,并且在24小时后,以与如上所述相同的方式再次测定重量。将试验片的重量变化率成为 $W_0$ 的0.02%以内时的重量定义为饱和重量 $W_s$ 。所述饱和吸水率由式(2)计算。

[0088] 饱和吸水率 =  $((W_s - W_0) / W_0) \times 100$  (2)

[0089] 所述饱和吸水率优选为2.5%以下,更优选为2.1%以下,还更优选为2.0%以下。

[0090] 根据本发明的丙烯酸类共聚物(A)在氮气气氛中的1%热减重温度优选为265°C以上,更优选为270°C以上。

[0091] 根据本发明的丙烯酸类共聚物(A)可以通过包括以下的方法获得:对甲基丙烯酸甲酯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和根据需要的可与甲基丙烯酸甲酯共聚的其它乙烯基类单体单元(C)的共聚物(下文可能称为前体聚合物)进行环结构形成反应。

[0092] 也就是说,所述制造方法可以包括:

[0093] 向槽式反应器连续供给反应原料的步骤,所述反应原料含有60~93质量%的甲基丙烯酸甲酯、30~7质量%的 $\alpha$ -甲基苯乙烯和0~20质量%的可共聚单体(C)的单体混合物,自由基聚合引发剂和根据需要的链转移剂;

[0094] 将所述单体混合物在所述槽式反应器中进行本体聚合直至30~60质量%的聚合转化率以获得反应产物的步骤;

[0095] 除去所述反应产物中的单体混合物以获得前体聚合物的步骤;以及

[0096] 对所获得的前体聚合物进行环结构形成反应的步骤,其中各步骤可以通过已知技术进行。

[0097] 所述前体聚合物是由含有单体混合物、自由基聚合引发剂和根据需要的链转移剂的反应原料聚合而制造的,并且所述单体混合物含有51~90质量%、优选65~85质量%的量的甲基丙烯酸甲酯。另外,所述 $\alpha$ -甲基苯乙烯在单体混合物中的含量为49~10质量%,优选为35~15质量%。此外,所述可共聚单体(C)在所述单体混合物中的含量为0~20质量%,优选为0~15质量%。

[0098] 在所述单体混合物中, $b^*$ 优选为-1~2,更优选为-0.5~1.5。当 $b^*$ 在该范围内时,有利的是在将所获得的丙烯酸类共聚物组合物成形时以高制造效率获得几乎没有着色的成形品。需要说明的是, $b^*$ 是根据国际照明委员会(CIE)标准(1976)或JIS Z8722测定的值。

[0099] 所使用的聚合引发剂没有特别限制,只要它产生反应性自由基即可。其实例包括过氧化物类引发剂如过氧化氢二异丙基苯(diisopropylbenzene hydroperoxide)或叔丁基过氧化氢、以及偶氮类引发剂如2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)。

[0100] 希望所使用的聚合引发剂在下述槽式反应器中的聚合温度下的平均未裂解引发剂浓度在 $5.1 \times 10^{-5} \sim 2.4 \times 10^{-4}$  (mol/L)的范围内。将聚合引发剂的使用量调节至聚合温度,并且将聚合引发剂添加到单体混合物中以达到引发剂浓度。

[0101] 作为使用的链转移剂,优选单官能烷基硫醇如正辛基硫醇和正十二烷基硫醇。这些链转移剂可以单独使用或以其中两种以上的组合使用。相对于100质量份的单体混合物,所述链转移剂的使用量优选为0~1质量份,更优选为0.01~0.8质量份,还更优选为0.02~0.6质量份。

[0102] 所述槽式反应器中的温度,即反应器中溶液的温度,优选为110~140°C,更优选为114~135°C。当温度高于该范围时,难以制备含有 $\alpha$ -甲基苯乙烯的高分子量化合物,这导致耐热性劣化。

[0103] 在槽式反应器中,本体聚合优选进行至聚合转化率达到30~65质量%,优选35~60质量%。

[0104] 另外,反应原料在槽式反应器中的平均停留时间( $\theta$ )优选为1.5~5小时,更优选为2~4.5小时,还更优选为2.5~4小时。当平均停留时间过短时,需要的聚合引发剂的量增加。另外,聚合引发剂的量增加使得难以控制聚合反应并且倾向于难以控制分子量。另一方面,当平均停留时间过长时,反应变成稳态需要时间,并且生产率倾向于降低。平均停留时间可以通过槽式反应器的容量和反应原料的供给量来调节。

[0105] 本体聚合优选在惰性气体气氛如氮气中进行。

[0106] 根据本发明的制造方法包括除去反应产物中的单体混合物的步骤。除去方法没有特别限制并且优选为加热脱挥法。除去单体混合物后,为了便于作为成形材料的操作,丙烯

酸类树脂组合物可以根据已知方法形成为粒料或粉末粒子。所获得的丙烯酸类树脂组合物中的单体混合物的含量优选为1质量%以下,更优选为0.5质量%以下。

[0107] 所述前体聚合物的玻璃化转变温度的下限优选为115°C,更优选为120°C,还更优选为125°C,并且所述前体聚合物的玻璃化转变温度的上限优选为150°C。所述玻璃化转变温度可以通过调节分子量、 $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚量等来改变。所述前体聚合物的玻璃化转变温度越高,耐热性越改善。使用具有高玻璃化转变温度的前体聚合物获得的丙烯酸类共聚物即使在结构单元(R)的量少时也具有高耐热性。因此,所述丙烯酸类共聚物几乎不会引起饱和吸水率等的劣化。

[0108] 所述前体聚合物没有特别限制,只要源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的总含量为60~93质量%,源自 $\alpha$ -甲基苯乙烯的结构单元的总含量为30~7质量%,并且源自可共聚单体(C)的结构单元的量0~20质量%即可。从聚合性、透明性等观点来看,所述前体聚合物中源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的总含量优选为65质量%以上且93质量%以下,更优选为70质量%以上且92质量%以下,最优选75质量%以上且92质量%以下。

[0109] 从耐热性、聚合性、吸水率等观点来看,所述前体聚合物中源自 $\alpha$ -甲基苯乙烯的结构单元的总含量优选为7质量%以上且30质量%以下,更优选为8质量%以上且27质量%以下,还更优选为11~25质量%。当源自 $\alpha$ -甲基苯乙烯的结构单元的含量小于该范围时,不能获得充分的耐热性,并且当源自 $\alpha$ -甲基苯乙烯的结构单元的含量大于该范围时,聚合性显著劣化。所述前体聚合物中源自可共聚单体(C)的结构单元的总含量为0~20质量%,优选为0~15质量%。

[0110] 在通过凝胶渗透色谱法获得的色谱图中,所述前体聚合物的以聚苯乙烯换算的重均分子量 $M_w$ 优选为30,000以上且200,000以下,更优选为40,000以上且180,000以下,还更优选为50,000以上且160,000以下。当重均分子量 $M_w$ 小于该范围时,所得成形体是脆性的,并且当重均分子量 $M_w$ 大于该范围时,生产率劣化。 $M_w$ 可以通过调节前体聚合物的制造中使用的聚合引发剂或链转移剂(任选组分)的类型、量、添加时间等来控制。

[0111] 可以例如使用挤出机进行环结构形成反应。挤出机的实例包括单螺杆挤出机、双螺杆挤出机和多螺杆挤出机。从混合性能的观点来看,优选双螺杆挤出机。所述双螺杆挤出机包括非啮合同向旋转双螺杆挤出机、啮合同向旋转双螺杆挤出机、非啮合反向旋转双螺杆挤出机和啮合反向旋转双螺杆挤出机。所述啮合反向旋转双螺杆挤出机是优选的,因为它能够高速旋转并且能够有效地促进混合。这些挤出机可以单独使用或者可以彼此串联。

[0112] 在使用挤出机的环结构形成反应中,例如,将作为原料的前体聚合物通过挤出机的原料供给部供给,使前体聚合物熔融以填充料筒内部,然后,使用加料泵将酰亚胺化剂(任选组分)等注入挤出机中,使得所述环结构形成反应可以在挤出机中进行。当使用酰亚胺化剂时,作为结构单元(R),可以含有N取代或未取代的戊二酰亚胺单元,并且根据需要,可以含有内酯环单元和/或戊二酸酐单元。优选的酰亚胺化剂由 $R^2-NH^2$ ( $R^2$ 如上文所定义)表示。相对于100质量份的丙烯酸类共聚物,酰亚胺化剂的使用量优选为1.6~12质量份。当酰亚胺化剂的使用量在上述范围内时,能够抑制甲基丙烯酰胺单元的副生成。

[0113] 挤出机的反应区中的树脂温度优选在180~280°C的范围内,更优选在200~280°C的范围内。当反应区中的树脂温度低于180°C时,由于环结构形成反应的反应效率降低、甲基丙烯酰胺单元的副生成等,丙烯酸类共聚物的耐热性倾向于劣化。当反应区中的树脂温

度高于280°C时,树脂的分解变得显著,并且由所获得的丙烯酸类共聚物形成的成形体和膜的机械强度如拉伸断裂强度倾向于劣化。需要说明的是,挤出机中的反应区是指挤出机料筒中从酰亚胺化剂等的注入位置到树脂排出口(模头部)的区域。

[0114] 通过增加在挤出机反应区中的停留时间,能够使得环结构形成反应进行。在挤出机的反应区中的停留时间优选长于10秒,更优选长于30秒。当停留时间为10秒以下时,环结构形成反应可能难以进行。

[0115] 挤出机中的树脂压力优选在大气压~50MPa的范围内,更优选在1~30MPa的范围内。当树脂压力为50MPa以上时,树脂压力超过普通挤出机的机械压力的限度,并且需要特殊的装置,这在成本方面不优选。

[0116] 优选使用具有能够将压力降低到大气压以下的排气孔的挤出机。根据这样的构造,能够除去未反应的物质、例如甲醇的副产物、或单体,并且含有本发明的丙烯酸类树脂组合物的成形体的断裂强度倾向于改善。

[0117] 在环结构形成反应中,可以优选使用住友重机械工业公司(Sumitomo Heavy Industries, Ltd.)制造的适于高粘度材料的反应器,例如,卧式双螺杆反应器如BIVOLAK或立式双螺杆搅拌槽如SUPERBLEND,来代替挤出机。

[0118] 在环结构形成反应期间,羧基基团可能作为丙烯酸类共聚物中的副产物产生。如果需要,所述羧基基团可以通过酯化剂、催化剂等转化为酯基团。这使得可以在制造光学膜时减少树脂的发泡。这样的酯基团根据所使用的酯化剂或催化剂而不同,并且从熔融成形期间树脂熔融粘度的降低、酯化反应性和酯化后树脂的耐热性的观点来看,优选含有甲基丙烯酸甲酯单元,更优选同时含有甲基丙烯酸甲酯单元和甲基丙烯酸乙酯单元。

[0119] 从成本、反应性等观点来看,作为酯化剂,优选碳酸二甲酯。

[0120] (弹性体(B))

[0121] 本发明的丙烯酸类树脂组合物中的弹性体(B)的含量为1~49质量%,优选为5~45质量%,还更优选为10~40质量%。当本发明的丙烯酸类树脂组合物中的弹性体(B)的含量在1~49质量%的范围内时,脆性得以防止。

[0122] 本发明中使用的弹性体(B)没有特别限制,只要通过与丙烯酸类共聚物(A)混炼获得树脂组合物即可。所述弹性体(B)优选在树脂组合物中形成分散相。分散相的形式没有特别限制,并且其实例包括球状、椭圆柱状、棒状、扁平状和线状。

[0123] 所述弹性体(B)优选含有丙烯酸酯单元。所述丙烯酸酯的实例包括丙烯酸烷基酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯,丙烯酸芳基酯如丙烯酸苯基酯和丙烯酸苄基酯,以及丙烯酸环烷基酯如丙烯酸环己酯和丙烯酸降冰片烯基酯,优选丙烯酸烷基酯,并且最优选丙烯酸丁酯。

[0124] 所述弹性体(B)中的丙烯酸酯单元的量优选为30质量%以上,更优选为35质量%以上且90质量%以下,还更优选为40质量%以上且80质量%以下。

[0125] 所述弹性体(B)除了丙烯酸酯单元之外,还可以在一个分子中含有仅具有一个可聚合碳碳双键的乙烯基类单体单元。所述乙烯基类单体的实例包括甲基丙烯酸烷基酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸2-乙基己酯;甲基丙烯酸芳基酯如甲基丙烯酸苯基酯;甲基丙烯酸环烷基酯如甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸降冰片烯基酯;芳族乙烯基化合物如苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯;丙烯酰胺;甲基丙

烯酰胺;丙烯腈;和甲基丙烯腈。

[0126] 所述弹性体 (B) 除了丙烯酸酯单元之外,还可以在一个分子中含有仅具有一个可聚合碳碳双键的乙烯基类单体单元。所述乙烯基类单体的实例包括甲基丙烯酸烷基酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸2-乙基己酯;甲基丙烯酸芳基酯如甲基丙烯酸苯基酯;甲基丙烯酸环烷基酯如甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸降冰片烯基酯;芳族乙烯基化合物如苯乙烯和 $\alpha$ -甲基苯乙烯;丙烯酰胺;甲基丙烯酰胺;丙烯腈;和甲基丙烯腈。

[0127] 所述弹性体 (B) 还可以含有共轭二烯单体单元。所述共轭二烯单体单元的实例包括1,3-丁二烯、异戊二烯和含有这两种单元的单体单元。

[0128] 所述弹性体 (B) 不受其分子形式的特别限制,并且其实例包括线性聚合物弹性体、支化聚合物弹性体、多层共聚物弹性体和嵌段共聚物弹性体。其中,所述弹性体 (B) 优选包含含有甲基丙烯酸酯单元和丙烯酸酯单元的多层共聚物弹性体,或者含有包含主要含有甲基丙烯酸酯单元的聚合物嵌段 (b1) 和含有丙烯酸酯单元的聚合物嵌段 (b2) 的嵌段共聚物弹性体。所述弹性体 (B) 可以含有嵌段共聚物弹性体和多层共聚物弹性体的组合。

[0129] 所述多层共聚物弹性体的实例包括如下的多层共聚物弹性体,其包含由热塑性聚合物 (P) 形成的最外层和由与所述最外层接触以覆盖所述最外层的交联聚合物形成的内层,并且优选的是所述内层和所述最外层形成芯和壳。所述多层共聚物弹性体的实例包括其中芯 (内层) 是交联橡胶聚合物 (Q) 并且外壳 (最外层) 是热塑性聚合物 (P) 的两层聚合物弹性体,其中芯 (内层) 是交联聚合物 (R)、内壳 (内层) 是交联橡胶聚合物 (Q) 并且外壳 (最外层) 是热塑性聚合物 (P) 的三层聚合物弹性体,以及其中芯 (内层) 是交联橡胶聚合物 (Q)、第一内壳 (内层) 是交联聚合物 (R)、第二内壳 (内层) 是交联橡胶聚合物 (Q) 并且外壳 (最外层) 是热塑性聚合物 (P) 的四层聚合物弹性体。

[0130] 从透明性的观点来看,优选选择各层中所含的聚合物,使得相邻层之间的折射率之差优选小于0.005,更优选小于0.004,还更优选小于0.003。

[0131] 所述多层共聚物弹性体中内层对最外层的质量比优选为60/40~95/5,更优选为70/30~90/10。在内层中,含有交联橡胶聚合物 (Q) 的层所占的比例优选为20~70质量%,更优选为30~50质量%。

[0132] 所述多层共聚物弹性体的平均粒径优选为0.05~3 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.1~2 $\mu\text{m}$ ,还更优选为0.2~1 $\mu\text{m}$ 。当所述多层共聚物弹性体具有上述范围内的平均粒径时,特别是使用平均粒径为0.2~1 $\mu\text{m}$ 的多层共聚物弹性体时,能够通过掺混少量的多层共聚物弹性体来表现韧性,因此,不会损害刚性或表面硬度。需要说明的是,本文中的平均粒径是通过光散射法测定的基于体积的粒径分布的平均值。

[0133] 所述热塑性聚合物 (P) 是由具有碳原子为1~8个的烷基基团的甲基丙烯酸烷基酯单元和根据需要的除甲基丙烯酸烷基酯以外的单官能单体单元形成的聚合物。所述热塑性聚合物 (P) 优选不含多官能单体单元。

[0134] 相对于热塑性聚合物 (P) 的质量,构成热塑性聚合物 (P) 的具有碳原子为1~8个的烷基基团的甲基丙烯酸烷基酯单元的量优选为80~100质量%,更优选为85~95质量%。

[0135] 作为具有碳原子为1~8个的烷基基团的甲基丙烯酸烷基酯 (下文称为甲基丙烯酸 C1-8烷基酯),例如优选甲基丙烯酸甲酯。

[0136] 相对于热塑性聚合物(P)的质量,构成热塑性聚合物(P)的除甲基丙烯酸C1-8烷基酯以外的单官能单体单元的量优选为0~20质量%,更优选为5~15质量%。

[0137] 除甲基丙烯酸C1-8烷基酯以外的单官能单体的实例包括丙烯酸酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸丙酯;以及芳族乙烯基化合物如苯乙烯。

[0138] 最外层可以是由一种热塑性聚合物(P)形成的单层或由两种以上的热塑性聚合物(P)形成的多层。

[0139] 相对于多层共聚物弹性体的量,所述热塑性聚合物(P)的量优选为40~75质量%,更优选为45~70质量%,还更优选为50~65质量%。

[0140] 作为内层的交联弹性体层包含由交联橡胶聚合物(Q)形成的中间层和由交联聚合物(R)形成并且与所述中间层接触以覆盖所述中间层的内层。

[0141] 所述交联聚合物(R)含有甲基丙烯酸甲酯单元、除甲基丙烯酸甲酯以外的单官能单体单元、和多官能单体单元。

[0142] 相对于交联聚合物(R)的质量,构成交联聚合物(R)的甲基丙烯酸甲酯单元的量优选为40~98.5质量%,更优选为45~95质量%。

[0143] 相对于交联聚合物(R)的质量,构成交联聚合物(R)的除甲基丙烯酸甲酯以外的单官能单体单元的量优选为1~59.5质量%,更优选为5~55质量%。

[0144] 除甲基丙烯酸甲酯以外的单官能单体的实例包括丙烯酸酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸丙酯;和芳族乙烯基化合物如苯乙烯。

[0145] 相对于交联聚合物(R)的质量,构成交联聚合物(R)的多官能单体单元的量优选为0.05~0.4质量%,更优选为0.1~0.3质量%。

[0146] 所述多官能单体的实例包括乙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯和三烯丙基异氰脲酸酯。

[0147] 相对于多层共聚物弹性体的量,所述交联聚合物(R)的量优选为5~40质量%,更优选为7~35质量%,还更优选为10~30质量%。

[0148] 所述交联橡胶聚合物(Q)含有具有碳原子为1~8个的烷基基团的丙烯酸烷基酯单元和/或共轭二烯单元、和多官能单体单元。

[0149] 相对于交联橡胶聚合物(Q)的量,构成交联橡胶聚合物(Q)的具有碳原子为1~8个的烷基基团的丙烯酸烷基酯单元和/或共轭二烯单元的量优选为85~99质量%,更优选为95~98质量%。

[0150] 具有碳原子为1~8个的烷基基团的丙烯酸烷基酯的实例包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸丙酯。

[0151] 所述共轭二烯单元的实例包括1,3-丁二烯和异戊二烯。

[0152] 含有1,3-丁二烯作为单体的交联橡胶聚合物(Q)的实例包括1,3-聚丁二烯均聚物或含有50重量%以上的1,3-聚丁二烯单元的共聚物。作为共聚物的实例,例如,包括丁二烯-芳族乙烯基化合物共聚物如丁二烯-苯乙烯共聚物或丁二烯-乙烯基甲苯共聚物,并且进一步包括含有50重量%以上的1,3-丁二烯单元的三元共聚物。这些共聚物通常可以通过已知的乳液聚合容易地制备。

[0153] 相对于交联橡胶聚合物(Q)的质量,构成交联橡胶聚合物(Q)的多官能单体单元的量优选为1~1.7质量%,更优选为1.2~1.6质量%,还更优选为1.3~1.5质量%。

[0154] 所述多官能单体的实例包括对交联聚合物(R)示例的那些。

[0155] 从改善耐弯曲性的观点来看,交联聚合物(R)中的多官能单体单元的质量对交联橡胶聚合物(Q)中的多官能单体单元的质量之比优选为0.05~0.25,更优选为0.1~0.2。交联橡胶聚合物(Q)的玻璃化转变温度优选低于交联聚合物(R)的玻璃化转变温度。

[0156] 相对于多层共聚物弹性体的量,交联橡胶聚合物(Q)的量优选为20~55质量%,更优选为25~45质量%,还更优选为30~40质量%。

[0157] 在多层共聚物弹性体中,交联弹性体层的平均直径(d)优选为60~110nm,更优选为65~105nm,还更优选为70~100nm。交联弹性体层的平均直径d(nm)可以如下测定。使用液压成形机在模具尺寸为50mm×120mm、压制温度为250°C、预热时间为3分钟、压制压力为50kg/cm<sup>2</sup>、压制时间为30秒、冷却温度为20°C、冷却期间的压力为50kg/cm<sup>2</sup>并且冷却时间为10分钟条件下,将含有多层共聚物弹性体的树脂组合物成形为3m厚的平板。使用切片机在-100°C下沿平行于长边的方向切割所获得的平板以获得厚度为40nm的薄片,并用钌对所述薄片进行染色处理。用扫描透射电子显微镜(由日本电子公司(JEOL Ltd.)制造,JSM7600F)在25kV的加速电压下观察经过染色处理的薄片,并拍摄图像。测定用钌染色的部分(交联弹性体层的薄片暴露部分)的短轴和长轴,(短轴+长轴)/2定义为交联弹性体层的直径,测定20个以上的片,然后计算其数均值(平均直径)。

[0158] 多层共聚物弹性体不受其制造方法的特别限制。其实例可以包括乳液聚合。

[0159] 在乳液聚合的情况下,例如,可以将构成交联聚合物(R)的单体(r)进行乳液聚合,获得含有交联聚合物(R)的乳胶,可以将用于构成交联橡胶聚合物(Q)的单体(q)添加到所述乳胶中,并且可以使所述单体(q)进行种子乳液聚合以获得含有交联聚合物(R)和交联橡胶聚合物(q)的乳胶,可以将用于构成热塑性聚合物(P)的单体(p)添加到所述乳胶中,并且可以使所述单体(p)进行种子乳液聚合以获得含有多层共聚物弹性体的乳胶。需要说明的是,乳液聚合是用于获得含有聚合物的乳胶的已知方法。种子乳液聚合是在种子粒子的表面进行单体的聚合反应的方法。种子乳液聚合优选用于获得具有芯-壳结构的聚合物粒子。

[0160] 所述嵌段共聚物弹性体优选包含主要含有甲基丙烯酸酯单元的聚合物嵌段(b1)和含有丙烯酸酯单元的聚合物嵌段(b2)。

[0161] 所述嵌段共聚物弹性体可以在一个分子中含有仅一个聚合物嵌段(b1)或多个聚合物嵌段(b1)。另外,所述嵌段共聚物弹性体可以在一个分子中含有仅一个聚合物嵌段(b2)或多个聚合物嵌段(b2)。

[0162] 聚合物嵌段(b1)中所含的甲基丙烯酸酯单元的量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,还更优选为95质量%以上,进一步还更优选为98质量%以上。作为甲基丙烯酸酯,例如,优选甲基丙烯酸甲酯。对于聚合物嵌段(b1),甲基丙烯酸酯可以单独使用或以其中两种以上的组合使用。

[0163] 从透明性、可挠性、耐弯曲性、耐冲击性、柔软性、成形加工性、表面平滑性等的观点来看,嵌段共聚物弹性体中所含的聚合物嵌段(b1)的量优选为40质量%以上且90质量%以下,更优选为45质量%以上且80质量%以下。

[0164] 所述聚合物嵌段(b2)的玻璃化转变温度优选为20°C以下,更优选为-20°C以下。

[0165] 所述聚合物嵌段 (b2) 中所含的丙烯酸酯单元的量优选为90质量%以上。丙烯酸酯的实例包括丙烯酸正丁酯和丙烯酸苄基酯。这些丙烯酸酯可以单独或以其中两种以上的组合用于聚合物嵌段 (b2)。

[0166] 所述聚合物嵌段 (b2) 可以含有除丙烯酸酯以外的单体单元,只要不妨碍本发明的目的和效果即可。

[0167] 从透明性等观点来看,所述聚合物嵌段 (b2) 优选含有丙烯酸烷基酯单元和(甲基)丙烯酸芳族酯单元。丙烯酸烷基酯单元/(甲基)丙烯酸芳族酯单元的质量比优选为50/50~90/10,更优选为60/40~80/20。

[0168] 嵌段共聚物弹性体中所含的聚合物嵌段 (b1) 和聚合物嵌段 (b2) 的结合形式没有特别限制。例如,优选其中聚合物嵌段 (b2) 的一端与聚合物嵌段 (b1) 的一端连接的嵌段共聚物 (b1-b2二嵌段共聚物) 或者其中聚合物嵌段 (b1) 的一端连接至聚合物嵌段 (b2) 的两端中的每一者的嵌段共聚物 (b1-b2-b1三嵌段共聚物)。

[0169] 所述嵌段共聚物弹性体的重均分子量优选为52,000以上且400,000以下,更优选为60,000以上且300,000以下。另外,所述嵌段共聚物弹性体的重均分子量对数均分子量之比优选为1.01以上且2.00以下,更优选为1.05以上且1.60以下。所述嵌段共聚物弹性体的重均分子量和数均分子量可以从成形性、拉伸强度、外观等的观点适当设定。重均分子量和数均分子量是通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的标准聚苯乙烯换算的值。

[0170] 所述嵌段共聚物弹性体的制造方法没有特别限制,并且可以通过已知方法获得。例如,通常使用包括对构成各聚合物的单体进行活性聚合的方法。作为活性聚合方法,包括在有机碱金属化合物和有机铝化合物的存在下进行阴离子聚合的方法是优选的,因为可以获得高纯度的嵌段共聚物弹性体,分子量或组成比容易控制,并且成本低。

[0171] (丙烯酸类树脂组合物)

[0172] 从抗冲击性和表面硬度的观点来看,在本发明的丙烯酸类树脂组合物中,丙烯酸类共聚物 (A)/弹性体 (B) 的质量比为99/1~51/49,优选为95/5~55/45,更优选为90/10~60/40。

[0173] 本发明的丙烯酸类树脂组合物在230°C和载荷3.8kg的条件下的熔体流动速率优选为1g/10分钟以上,更优选为1.5~35g/10分钟,还更优选为2~20g/10分钟。需要说明的是,所述熔体流动速率是根据JIS K7210测定的熔体质量流动速率的值。

[0174] 本发明的丙烯酸类树脂组合物的玻璃化转变温度优选为100~160°C,更优选为105~155°C,还更优选为110~150°C。当玻璃化转变温度为100°C以下时,耐热性等倾向于劣化,并且当玻璃化转变温度为160°C以上时,成形性等倾向于劣化。

[0175] 在本发明的丙烯酸类树脂组合物中,成形体的软化温度当通过JIS K7206的B50方法中规定的方法测定时优选为110°C以上,更优选为115°C以上,还更优选为120°C以上。当软化温度为110°C以上时,成形体的耐热性和高温尺寸稳定性优异。

[0176] 根据本发明的丙烯酸类树脂组合物当在与丙烯酸类共聚物 (A) 的饱和吸水率的测定相同的条件下测定时,饱和吸水率为2.5%以下,更优选为2.1%以下,还更优选为2.0%以下。当饱和吸水率为2.5%以下时,高湿度下的尺寸稳定性优异。

[0177] 本发明的丙烯酸类树脂组合物根据需要可以含有填充剂,只要不损害本发明的效果即可。所述填充剂的实例可以包括碳酸钙、滑石、炭黑、钛氧化物、二氧化硅、粘土、硫酸钡

和碳酸镁。本发明的树脂组合物中可以含有的填充剂量优选为3质量%以下,更优选为1.5质量%以下。

[0178] 本发明的丙烯酸类树脂组合物可以含有其它聚合物,只要不损害本发明的效果即可。所述其它聚合物的实例可以包括聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚4-甲基戊烯-1、聚降冰片烯;乙烯类离聚物;苯乙烯树脂如聚苯乙烯、苯乙烯-马来酸酐共聚物、高抗冲聚苯乙烯、AS树脂、ABS树脂、AES树脂、AAS树脂、ACS树脂和MBS树脂;除丙烯酸类共聚物(A)以外的甲基丙烯酸甲酯类聚合物和甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物;聚酯树脂如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯;聚酰胺如尼龙6、尼龙66和聚酰胺弹性体;聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、聚缩醛、聚偏二氟乙烯、聚氨酯、苯氧基树脂、改性聚苯醚、聚苯硫醚和有机硅改性树脂;硅橡胶;苯乙烯类热塑性弹性体如SEPS、SEBS和SIS;以及烯烃橡胶如IR、EPR和EPDM。本发明的树脂组合物中可以含有的其它聚合物的量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,最优选为0质量%。

[0179] 本发明的丙烯酸类树脂组合物可以在不损害本发明的效果的范围内含有添加剂如抗氧化剂、热劣化抑制剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、润滑剂、脱模剂、聚合物加工助剂、抗静电剂、阻燃剂、染料和颜料、光扩散剂、有机染料、消光剂和荧光物质。

[0180] 所述抗氧化剂在氧存在下单独地有效地防止树脂的氧化劣化。所述抗氧化剂的实例包括磷类抗氧化剂、受阻酚类抗氧化剂和硫醚类抗氧化剂。这些抗氧化剂可以单独使用或以其中两种以上的组合使用。其中,从防止由于着色所致光学特性劣化的效果的观点来看,优选磷类抗氧化剂或受阻酚类抗氧化剂,并且优选磷类抗氧化剂和受阻酚类抗氧化剂的组合。

[0181] 在使用磷类抗氧化剂和受阻酚类抗氧化剂的组合的情况下,其比例没有特别限制,并且磷类抗氧化剂/受阻酚类抗氧化剂的质量比优选为1/5~2/1,更优选为1/2~1/1。

[0182] 所述磷类抗氧化剂的实例包括2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯(由ADEKA公司(ADEKA Corporation)制造;商品名:ADK STAB HP-10)、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(由汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals K.K.)制造;商品名:IRUGAFOS168)和3,9-双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷(由ADEKA公司制造;商品名:ADK STAB PEP-36)。

[0183] 所述受阻酚类抗氧化剂的实例包括季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](由汽巴精化公司制造;商品名:IRGANOX1010)和十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯(由汽巴精化公司制造;商品名:IRGANOX1076)。

[0184] 所述热劣化抑制剂的实例是能够在基本上无氧的状态下暴露于高热时通过清除聚合物自由基来防止树脂的热劣化的化合物,并且其实例包括2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-羟基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(由住友化学公司(Sumitomo Chemical Co., Ltd.)制造,商品名:Sumilizer GM)和2,4-二叔戊基-6-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基- $\alpha$ -甲基苄基)苯基丙烯酸酯(由住友化学公司制造,商品名:Sumilizer GS)。

[0185] 所述紫外线吸收剂是具有吸收紫外线能力的化合物。所述紫外线吸收剂是具有主要将光能转换为热能的功能的化合物。

[0186] 所述紫外线吸收剂的实例可以包括二苯甲酮、苯并三唑、三嗪、苯甲酸盐或酯、水杨酸盐或酯、氰基丙烯酸盐或酯、草酸苯胺、丙二酸酯和甲脒。这些紫外线吸收剂可以单独

使用或以其中两种以上的组合使用。其中,优选苯并三唑、三嗪、或在波长380~450nm下摩尔吸光系数的最大值 $\epsilon_{\max}$ 为 $1,200\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以下的紫外线吸收剂。

[0187] 作为苯并三唑类,优选2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚(由巴斯夫公司(BASF SE)制造;商品名:TINUVIN329)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯乙基)苯酚(由巴斯夫公司制造;商品名:TINUVIN234)、2,2'-亚甲基双[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-叔辛基苯酚](由ADEKA公司制造;商品名:LA-31)、2-(5-辛硫基-2H-苯并三唑-2-基)-6-叔丁基-4-甲基苯酚等。

[0188] 另外,在希望有效地吸收380nm以下的短波长的情况下,优选使用三嗪紫外线吸收剂。此类紫外线吸收剂的实例可以包括2,4,6-三(2-羟基-4-己氧基-3-甲基苯基)-1,3,5-三嗪(由ADEKA公司制造;商品名:LA-F70)、作为其类似物的羟基苯基三嗪类紫外线吸收剂(由巴斯夫公司制造;商品名:TINUVIN477、TINUVIN460或TINUVIN479)和2,4-二苯基-6-(2-羟基-4-己氧基苯基)-1,3,5-三嗪。

[0189] 需要说明的是,紫外线吸收剂的摩尔吸光系数的最大值 $\epsilon_{\max}$ 如下测定。将10.00mg紫外线吸收剂添加到1L环己烷中并溶解,使得当目视观察时没有未溶解物。将该溶液注入尺寸为1cm×1cm×3cm的石英玻璃池中,并使用分光光度计(由日立制作所公司(Hitachi, Ltd.)制造;商品名:U-3410)测定波长380~450nm下的吸光度。摩尔吸光系数的最大值 $\epsilon_{\max}$ 是使用紫外线吸收剂的分子量( $M_{\text{UV}}$ )和所测定吸光度的最大值( $A_{\max}$ )通过下式计算的。

[0190] 
$$\epsilon_{\max} = [A_{\max} / (10 \times 10^{-3})] \times M_{\text{UV}}$$

[0191] 所述光稳定剂是具有清除主要通过光氧化产生的自由基的功能的化合物。其实例包括受阻胺如具有2,2,6,6-四烷基哌啶骨架的化合物。

[0192] 所述润滑剂的实例包括硬脂酸、山嵛酸、硬脂酰胺、亚甲基双硬脂酰胺、羟基硬脂酸甘油三酯、石蜡、酮蜡(ketone wax)、辛醇和硬化油。

[0193] 所述脱模剂是具有促进成形品从模具脱模的功能的化合物,并且其实例包括高级醇如鲸蜡醇和硬脂醇,和甘油高级脂肪酸酯如硬脂酸甘油单酯和硬脂酸甘油二酯。由于使用甘油高级脂肪酸酯可能产生凝胶状异物,因此优选使用高级醇。

[0194] 所述聚合物加工助剂是在丙烯酸类树脂组合物成形时对厚度精度和薄膜化发挥效果的化合物。所述聚合物加工助剂通常可以通过乳液聚合法制备。所述聚合物加工助剂优选是粒径为0.05~0.5 $\mu\text{m}$ 的聚合物粒子。

[0195] 所述聚合物粒子可以是由具有单一组成比和单一特性粘度的聚合物形成的单层粒子,或者可以是由具有不同组成比或特性粘度的两种以上聚合物形成的多层粒子。其中,优选具有双层结构的粒子,其中包含具有低特性粘度的聚合物层作为内层并且包含具有5d1/g以上的高特性粘度的聚合物层作为外层。所述聚合物加工助剂优选具有3~6d1/g的特性粘度。当特性粘度过小时,改善成形性的效果低。当特性粘度过大时,丙烯酸类树脂组合物的熔融流动性倾向于降低。

[0196] 所述抗静电剂的实例包括烷基磺酸盐,例如庚基磺酸钠、辛基磺酸钠、壬基磺酸钠、癸基磺酸钠、十二烷基磺酸钠、鲸蜡基磺酸钠、十八烷基磺酸钠、二庚基磺酸钠、庚基磺酸钾、辛基磺酸钾、壬基磺酸钾、癸基磺酸钾、十二烷基磺酸钾、十六烷基磺酸钾、十八烷基磺酸钾、二庚基磺酸钾、庚基磺酸锂、辛基磺酸锂、壬基磺酸锂、癸基磺酸锂、十二烷基磺酸锂、鲸蜡基磺酸锂、十八烷基磺酸锂和二庚基磺酸锂。

[0197] 所述阻燃剂的实例包括具有羟基基团或结晶水的金属水合物,例如氢氧化镁、氢氧化铝、水合硅酸铝、水合硅酸镁或水滑石;磷酸化合物,例如多磷酸胺或磷酸酯;和硅化合物,并且优选磷酸类阻燃剂,例如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三戊酯、磷酸三己酯、磷酸三环己酯、磷酸三苯基酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸二甲基乙基酯、邻苯二甲酸甲基二丁酯、磷酸乙基二丙基酯或磷酸羟苯基二苯基酯。

[0198] 所述染料和所述颜料的实例包括红色有机颜料如对红、火红、吡唑酮红、硫靛红或茈红,蓝色有机颜料如菁蓝或阴丹士林蓝,和绿色有机颜料如菁绿或萘酚绿,并且可以使用这些染料和颜料中的一种或两种以上。

[0199] 作为有机染料,优选使用具有将紫外线转换为可见光的功能的化合物。

[0200] 所述光扩散剂或所述消光剂的实例可以包括玻璃微粒、聚硅氧烷类交联微粒、交联聚合物微粒、滑石、碳酸钙和硫酸钡。

[0201] 所述荧光物质的实例可以包括荧光颜料、荧光染料、荧光白染料、荧光增白剂和荧光漂白剂。

[0202] 这些添加剂可以单独使用或以其中两种以上的组合使用。另外,这些添加剂可以在制造丙烯酸类共聚物(A)和弹性体(B)时添加到聚合反应溶液中,可以添加到所制备的丙烯酸类共聚物(A)或交联橡胶(B)中,或者可以在制备本发明的丙烯酸类树脂组合物时添加。从抑制成形体的外观缺陷的观点来看,相对于丙烯酸类树脂组合物,本发明的丙烯酸类树脂组合物中所含的添加剂的总量优选为7质量%以下,更优选为5质量%以下,还更优选为4质量%以下。

[0203] 本发明的丙烯酸类树脂组合物的制备方法没有特别限制。其实例包括在弹性体(B)的存在下将含有甲基丙烯酸甲酯等的单体混合物聚合以制备丙烯酸类共聚物(A)的方法、以及将丙烯酸类共聚物(A)和弹性体(B)熔融混炼的方法。在熔融混炼时,根据需要可以混合其它聚合物和添加剂,可以将丙烯酸类共聚物(A)在与其它聚合物和添加剂混合后与弹性体(B)混合,可以将弹性体(B)在与其它聚合物和添加剂混合后与丙烯酸类共聚物(A)混合,或者可以使用其它方法。混炼可以使用已知的混合机或混炼机如混炼挤出机(kneader-ruder)、挤出机、混合辊或班伯里混合机(Banbury mixer)来进行。其中,优选双螺杆挤出机。

[0204] 为了改善储存、运输或成形时的便利性,本发明的丙烯酸类树脂组合物可以呈粒料等形式。

[0205] 本发明的成形体含有本发明的丙烯酸类树脂组合物。本发明的成形体的制造方法没有特别限制。其实例可以包括熔融成形法,例如T模法(层叠法、共挤出法等)、吹胀法(共挤出法等)、压缩成形法、吹塑成形法、压延成形法、真空成形法、注射成形法(插入法、二色法、压制法、芯背(core back)法、夹层法等),以及溶液浇铸法。其中,从高生产率、成本等观点来看,优选T模法、吹胀法或注射成形法。成形体的类型没有限制,优选为膜(厚度为5 $\mu\text{m}$ 以上且250 $\mu\text{m}$ 以下的平面状成形体)或片(厚度超过250 $\mu\text{m}$ 的平面状成形体),并且其中,特别优选膜。

[0206] 作为本发明的成形体的一种形式的膜可以通过溶液浇铸法、熔融浇铸法、挤出成形法、吹胀成形法、吹塑成形法等来制造。其中,从获得透明性优异,韧性改善,操作性优异,

并且韧性、表面硬度和刚性的平衡优异的观点来看,优选挤出成形法。从挤出机排出的熔融树脂的温度设定为优选160~270°C,更优选220~260°C。

[0207] 在挤出成形法中,从获得具有优异的表面平滑性、优异的镜面光泽和低雾度的膜的观点来看,优选T模法。在T模法中,优选将通过挤出机、齿轮泵、聚合物过滤器和混合机从T形模头排出的熔融树脂夹在两个以上镜面辊或镜面带之间以成形为膜。当熔融树脂插入镜面辊或镜面带之间时,可以形成堤岸(bank)也可以不形成堤岸。所述模头具有唇开口度自动调节功能,并且气隙优选为100mm以下。

[0208] 所述镜面辊或所述镜面带优选由金属形成。作为镜面辊,可以使用金属刚性辊、金属弹性辊等,并且优选使用金属弹性辊和金属刚性辊的组合。另外,镜面辊或镜面带的两面的温度优选为130°C以下。另外,一对镜面辊或镜面带的至少一个表面的温度优选为60°C以上。当如上所述设定表面温度时,从挤出机排出的熔融树脂能够以比自然冷却快的速度冷却,并且能够容易地制造表面平滑性优异并且雾度低的膜。一对辊或带之间的线压优选为10N/mm以上,更优选为30N/mm以上。通过挤出成形获得的未拉伸膜的厚度优选为10~300 $\mu$ m。膜的雾度在100 $\mu$ m的厚度下优选为0.57%以下,更优选为0.35%以下,还更优选为0.3%以下。

[0209] 可以对如上所述获得的未拉伸膜进行拉伸处理。通过所述拉伸处理提高了机械强度,并且能够获得几乎不开裂的膜。拉伸方法没有特别限制,并且其实例可以包括同时双轴拉伸法、逐次双轴拉伸法和管状拉伸法。从获得能够均匀拉伸且具有高强度的膜的观点来看,拉伸期间的温度的下限为比丙烯酸类共聚物或丙烯酸类树脂组合物的玻璃化转变温度高10°C的温度,并且拉伸期间的温度的上限为比丙烯酸类共聚物或丙烯酸类树脂组合物的玻璃化转变温度高40°C的温度。拉伸通常以100~5,000%/分钟进行。通过在拉伸后进行热固定能够获得热收缩较小的膜。拉伸后膜的厚度优选为10~200 $\mu$ m。

[0210] 可以在作为本发明的成形体的一种形式的膜的表面上设置功能层。所述功能层的实例可以包括硬涂层、防眩层、防反射层、防粘层、扩散层、防眩层、防静电层、防污层和易滑层如微粒。

[0211] 另外,优选在本发明的膜的至少一个表面上提供底涂层以改善与功能层的粘附强度,或改善经由胶粘剂或压敏胶粘剂与其它膜层叠时的粘附强度。

[0212] 本发明的丙烯酸类树脂组合物适合作为成形材料。本发明的成形体可以是用于各种应用的构件。具体应用的实例可以包括招牌部件或标识膜如广告塔、立式招牌、悬挑招牌、楣窗招牌或屋顶招牌;展示部件如橱窗、隔板或店铺展示;照明部件如荧光灯罩、氛围灯罩、灯罩、采光顶、灯墙或枝形吊灯;室内部件如家具、垂饰或镜子;建筑部件如门、穹顶、安全窗玻璃、隔断、楼梯壁板、阳台壁板或休闲建筑屋顶;运输设备相关部件如飞机挡风板、飞行员遮阳板、摩托车挡风板、摩托艇挡风板、公共汽车遮阳板、汽车侧遮阳板、后遮阳板、头翼、前照灯罩、汽车内饰部件、或汽车外饰部件如保险杠;电子设备部件如音视频铭牌、音响罩、电视防护罩、自动售货机、手机或个人电脑;医疗设备部件如培养箱或X射线部件;仪器相关部件如机盖、仪器盖、实验装置、尺子、刻度盘或观察窗;光学部件如液晶保护板、导光板、导光膜、菲涅耳透镜(Fresnel lens)、双凸透镜、各种显示器的前面板、或漫射板;交通相关部件如路标、方向牌、曲面镜或隔音墙;以及,温室、大型水槽、箱式水槽、浴室构件、时钟面板、浴缸、卫生间、桌垫、游戏部件、玩具、乐器、焊接期间的面部保护用面罩、太阳能电

池背板、柔性太阳能电池前板和装饰膜；以及用于个人电脑、手机、家具、自动售货机或浴室构件的表面材料。

[0213] 层叠物可以通过将含有本发明的丙烯酸类树脂组合物的层与其它材料(例如含有其它热塑性共聚物的层)层叠而获得。层叠物中使用的所述其它材料的实例可以包括钢材、塑料(例如热塑性树脂)、木材和玻璃。通过本发明获得的层叠物可以优选用于壁纸；汽车内饰构件表面；汽车外饰构件表面如保险杠；手机表面；家具表面；电脑表面；自动售货机表面；以及浴缸等浴室构件表面。

[0214] 作为本发明的成形体的一种形式的膜由于具有高透明性和耐热性，因此适于光学应用，并且特别适于偏光片保护膜、液晶保护板、便携信息终端的表面材料、便携信息终端的显示窗保护膜、导光膜、表面涂布了银纳米线或碳纳米管的透明导电膜、和各种显示器的前面板应用。由于本发明的膜具有高透明性和耐热性，作为除光学应用以外的应用，所述膜可以用作红外阻隔膜、防犯罪膜、防散射膜、装饰膜、金属装饰膜、收缩膜、和模内标签用膜。

[0215] 在将作为本发明的成形体的一种形式的膜用作偏光片保护膜或相位差膜的情况下，所述膜可以仅层叠在偏光膜的仅一个表面或两个表面上。当与偏光膜层叠时，所述膜可以与胶粘剂层或压敏胶粘剂层层叠。作为偏光膜，可以使用由聚乙烯醇类树脂和碘形成的拉伸膜，并且其膜厚优选为1~100 $\mu\text{m}$ 。

[0216] [实施例]

[0217] 接下来，将参考实施例更具体地描述本发明。需要说明的是，本发明不受所述实施例的限制。

[0218] 通过以下方法测定物理性质等。

[0219] (重均分子量)

[0220] 各制造例中获得的树脂的重均分子量(Mw)通过凝胶渗透色谱法(GPC法)测定。通过将4mg待测树脂溶解在5ml四氢呋喃中来制备样品溶液。将柱式烘箱的温度设定为40 $^{\circ}\text{C}$ ，将20 $\mu\text{l}$ 样品溶液以0.35ml/分钟的洗脱液流速注入装置中，并测定色谱图。对10种分子量在400~5,000,000范围内的标准聚苯乙烯进行GPC测定，并制作了显示保持时间与分子量之间的关系的校准曲线。基于所述校准曲线，确定待测树脂的Mw。将与由凝胶渗透色谱法(GPC)测定的色谱图获得的标准苯乙烯的分子量对应的值定义为共聚物的分子量。

[0221] 装置：由东曹公司(Tosoh Corporation)制造的GPC装置HLC-8320

[0222] 分离柱：串联TSK保护柱Super HZ-H、TSKgel HZM-M和TSKgel Super HZ4000，由东曹公司制造

[0223] 洗脱剂：四氢呋喃

[0224] 洗脱剂流速：0.35ml/分钟

[0225] 柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

[0226] 检测方法：差示折射率(RI)

[0227] (共聚物中的各单元组成)

[0228] 通过 $^{13}\text{C}$ -NMR测定 $\alpha$ -甲基苯乙烯单元的苯基基团、甲基丙烯酸甲酯单元的羰基基团和苯乙烯单元的苯基基团之间的碳比，并且使用所述碳比计算各单元组成。

[0229] (玻璃化转变温度Tg)

[0230] 将各制造例中获得的树脂根据JIS K7121使用差示扫描量热仪(由岛津制作所公

司(SHIMADZU CORPORATION)制造,DSC-50(产品编号))加热至250°C,然后冷却至室温,然后,在温度以10°C/分钟从室温升至200°C的条件下测定DSC曲线。将从第二次升温时测定的DSC曲线获得的中点处的玻璃化转变温度定义为本发明中的玻璃化转变温度。

[0231] (丙烯酸类共聚物的各单元组成)

[0232]  $\alpha$ -甲基苯乙烯单元和苯乙烯单元具有与前体聚合物的各单元组成相同的组成。使用<sup>1</sup>H-NMR(由布鲁克公司(Bruker Corporation)制造,商品名:ULTRA SHIELD 400PLUS)进行丙烯酸类共聚物的<sup>1</sup>H-NMR测定,确定丙烯酸类共聚物中的各单体单元如戊二酰亚胺单元、甲基丙烯酸甲酯单元和芳族乙烯基( $\alpha$ -甲基苯乙烯和苯乙烯)单元的含量(mol%),并且使用各单体单元的分子量将含量(mol%)换算成含量(重量%)。

[0233] (1%热减重温度)

[0234] 使用热重量测定装置(由岛津制作所公司制造,TGA-50),将各制造例中获得的丙烯酸类共聚物以及各实施例和比较例中获得的丙烯酸类树脂组合物在氮气气氛中以10°C/分钟加热,并且将1%减重时的温度定义为1%热减重温度。

[0235] (维卡软化温度)

[0236] 使用注射成形机(由名机公司(Meiki Co.,Ltd.)制造,M-100C)在料筒温度260°C、模具温度50°C和注射速度50mm/秒的条件下将各实施例和比较例中获得的丙烯酸类树脂组合物注射成形,从而获得具有4mm厚度、80mm长片和10mm短边的矩形试验片。使用由东洋精机制作所公司(Toyo Seiki Seisaku-sho,Ltd.)制造的HDT试验机3M-2,根据JIS K7206的B50方法中描述的方法测定各试验片的维卡软化温度(VST)。

[0237] (弯曲模量)

[0238] 使用注射成形机(由名机公司制造,M-100C)在料筒温度260°C、模具温度50°C和注射速度50mm/秒的条件下将各制造例中获得的丙烯酸类共聚物以及在各实施例和比较例中获得的丙烯酸类树脂组合物注射成形,从而获得具有4mm厚度、80mm长片和10mm短边的矩形试验片。使用由岛津制作所公司制造的精密万能试验机Autograph AG-IS 5kN,根据JIS K7171中描述的方法测定各试验片的弯曲模量。

[0239] (饱和吸水率)

[0240] 使用注射成形机(由名机公司制造,M-100C)在料筒温度260°C、模具温度50°C和注射速度50mm/秒的条件下将各制造例中获得的丙烯酸类共聚物以及各实施例和比较例中获得的丙烯酸类树脂组合物注射成形,从而获得具有3mm厚度和50mm边长的正方形试验片。将所述试验片在温度80°C和5mmHg的条件下真空干燥24小时。随后,使试验片在干燥器中冷却。从干燥器中取出试验片后,立即测定质量(初始质量)。随后,将试验片浸入23°C的蒸馏水中。将试验片从水中取出,擦去附着在表面的水,并测定质量。重复浸入蒸馏水中并测定质量,直到质量没有变化。使用没有质量变化时的质量(吸水质量)和初始质量,通过下式计算饱和吸水率。

[0241] 饱和吸水率(%) = [(吸水质量 - 初始质量) / 初始质量] × 100

[0242] (成形性)

[0243] 使用注射成形机(由名机公司制造,M-100C)在料筒温度280°C、模具温度75°C和成形周期1分钟的条件下将各实施例和比较例中获得的丙烯酸类树脂组合物注射成形,从而制造出长度205mm、宽度160mm且厚度0.5mm的平板。树脂流动长度(190mm)对厚度之比为

380。

[0244] 另外,使用螺杆直径为20mm的单螺杆挤出机在树脂温度260°C下从宽度150mm的T形模头中挤出在各实施例和比较例中获得的丙烯酸类树脂组合物,从而获得具有100mm宽度和80 $\mu$ m厚度的单层膜。

[0245] 目视观察平板的外观。基于成形缺陷如缩痕和银纹(silver)的有无来确定成形性的质量。另外,目视观察膜的外观。基于气泡或凝胶粒子的有无来确定成形性的质量。

[0246] A:在成形品中无缩痕且无银纹出现,并且膜中无气泡且无凝胶化缺陷。

[0247] C:在成形品中出现缩痕或银纹,或在膜中出现气泡或凝胶化缺陷。

[0248] (尺寸稳定性)

[0249] 使用注射成形机(由名机公司制造,M-100C)在料筒温度280°C、模具温度75°C和成形周期1分钟的条件下将各实施例和比较例中获得的丙烯酸类树脂组合物注射成形,从而制造出长度205mm、宽度160mm和厚度0.5mm的平板。树脂流动长度(190mm)对厚度之比为380。

[0250] 将所述平板放置于(1)温度60°C和相对湿度90%以及(2)温度90°C和相对湿度60%的恒温装置中,并且将平板在大气中静置500小时。从所述恒温装置中取出平板,并测定长度方向的尺寸。计算相比于放入恒温装置前的长度方向尺寸的尺寸变化率。

[0251] 在条件(1)和(2)下均为0.3%以下的尺寸变化率被标记为“H”,

[0252] 在条件(1)和(2)中的任一者下0.3%以下的尺寸变化率被标记为“A”,并且

[0253] 在条件(1)和(2)下均大于0.3%的尺寸变化率被标记为“C”。

[0254] (铅笔硬度)

[0255] 使用注射成形机(由名机公司制造,M-100C)在料筒温度260°C、模具温度50°C和注射速度50mm/秒的条件下将各实施例和比较例中获得的丙烯酸类树脂组合物注射成形,从而获得具有3mm厚度和50mm边长的正方形试验片。

[0256] 另外,使用螺杆直径为20mm的单螺杆挤出机在树脂温度260°C下从宽度150mm的T形模头中挤出在各实施例和比较例中获得的丙烯酸类树脂组合物,从而获得具有100mm宽度和80 $\mu$ m厚度的单层膜。

[0257] 根据JIS K5600-5-4在0.75Kg载荷下测定各试验片和单层膜的铅笔硬度。

[0258] A:各试验片和单层膜的铅笔硬度为H以上

[0259] C:试验片或单层膜的铅笔硬度为F以下

[0260] (前体聚合物)

[0261] 根据本制造例的前体聚合物A-a~A-f和A-h是通过以下方法制备的。

[0262] 前体聚合物A-a~A-f和A-h

[0263] 将纯化的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、 $\alpha$ -甲基苯乙烯( $\alpha$ MSt)、苯乙烯(St)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)(AIBN)和正辛基硫醇(n-OM)按表1所示比例装入具有搅拌器的高压釜中,并且使混合物均匀溶解,从而获得聚合原料。将氮气吹入反应原料中以除去溶解氧至3ppm。随后,将配备有盐水冷却冷凝器的连续流动槽式反应器的内部用氮气置换。将聚合原料以恒定流量连续供给到槽式反应器中以具有表1所示的平均停留时间,所述聚合原料在表1所示的聚合温度下进行本体聚合,并且含有前体聚合物的溶液从槽式反应器中连续排出。需要说明的是,槽式反应器中的压力由连接至盐水冷却冷凝器的压力调节阀调节。聚合转化率

为表1所示的值。随后,将从反应器排出的溶液加热至230°C并供给至控制为240°C的双螺杆挤出机。在所述双螺杆挤出机中,以未反应的单体为主成分而构成的挥发物被分离并除去,并且前体聚合物作为条状料被挤出。用造粒机切割条状料以获得前体聚合物。测定所获得的前体聚合物的重均分子量 $M_w$ 、各单体单元的比率和玻璃化转变温度。结果示于表1中。

[0264] 前体聚合物A-g

[0265] MS树脂(甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(St)的共聚物)根据JP2003-231785A中的[实施例]部分中描述的共聚物(A)的制造方法制造。通过改变装入高压釜中的MMA、St和叔十二烷基硫醇(t-DM)的质量比,获得 $M_w=95,000$ 、 $T_g=116^\circ\text{C}$ 且苯乙烯单体单元含量为10质量%的前体聚合物A-g。

[0266] (丙烯酸类共聚物(A))

[0267] 制造例1

[0268] 向其中包含输送部、熔融混炼部、脱挥部和排出部并且螺杆转速和温度分别设定为100rpm和230°C的双螺杆挤出机(由日本制钢公司(The Japan Steel Works,LTD.)制造,商品名:TEX30 $\alpha$ -77AW-3V)的输送部,以10kg/小时供给丙烯酸类共聚物[A-a],并且在安装于混炼区块中的熔融混炼部中,调节单甲胺的量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量如表1中所示,并且通过双螺杆挤出机的添加剂供给口注入单甲胺,使丙烯酸类共聚物[A-a]与单甲胺反应。需要说明的是,熔融混炼部的大部分包含混炼盘,并且密封元件连接至其两端。在脱挥部中,副产物和过量单甲胺从通过熔融混炼部的熔融树脂中挥发并通过多个排气口排出。

[0269] 将从设置在双螺杆挤出机的排出部末端的模头作为条状料排出的熔融树脂在水槽中冷却,然后,用造粒机将所述条状料切断,从而获得粒料状的酰亚胺化树脂[A-1]。所述酰亚胺化树脂[A-1]中源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为9重量%。所述酰亚胺化树脂[A-1]的组成和物理性质示于表1中。

[0270] 制造例2

[0271] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-2],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-b]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且改变单甲胺的添加量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为7重量%。所述酰亚胺化树脂[A-2]的组成和物理性质示于表1中。

[0272] 制造例3

[0273] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-3],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-b]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且改变单甲胺的添加量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为15重量%。所述酰亚胺化树脂[A-3]的组成和物理性质示于表1中。

[0274] 制造例4

[0275] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-4],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-c]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且改变单甲胺的添加量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为8重量%。所述酰亚胺化树脂[A-4]的组成和物理性质示于表1中。

[0276] 制造例5

[0277] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-5],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-d]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且改变单甲胺的添加量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为9重量%。所述酰亚胺化树脂[A-5]的组成和物理性质示于表1中。

[0278] 制造例6

[0279] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-6],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-d]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且改变单甲胺的添加量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为23重量%。所述酰亚胺化树脂[A-6]的组成和物理性质示于表1中。

[0280] 制造例7

[0281] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-7],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-d]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且代替单甲胺改变氨的添加量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为15重量%。所述酰亚胺化树脂[A-7]的组成和物理性质示于表1中。

[0282] 制造例8

[0283] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-8],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-e]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且改变单甲胺的添加量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为19重量%。所述酰亚胺化树脂[A-8]的组成和物理性质示于表1中。

[0284] 制造例9

[0285] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-9],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-f]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且改变单甲胺的添加量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为12重量%。所述酰亚胺化树脂[A-9]的组成和物理性质示于表1中。

[0286] 制造例10

[0287] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-10],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-b]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且改变单甲胺的添加量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为45重量%。所述酰亚胺化树脂[A-10]的组成和物理性质示于表1中。

[0288] 制造例11

[0289] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-11],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-g]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且改变单甲胺的添加量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为10重量%。所述酰亚胺化树脂[A-11]的组成和物理性质示于表1中。

[0290] 制造例12

[0291] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-12],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-g]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且改变单甲胺的添加量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为44重量%。所述酰亚胺化树脂[A-12]的组成和物理性质示于表1中。

[0292] 制造例13

[0293] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-13],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-h]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且改变单甲胺的添加量以使得源自戊二酰亚胺的结构单元的含量为24重量%。所述酰亚胺化树脂[A-13]的组成和物理性质示于表1中。

[0294] 制造例14

[0295] 以与实施例1相同的方式获得酰亚胺化树脂[A-14],不同之处在于使用丙烯酸类共聚物[A-b]代替丙烯酸类共聚物[A-a]并且在添加酰亚胺化剂的情况下使丙烯酸类共聚物通过挤出机。所述酰亚胺化树脂[A-14]的组成和物理性质示于表1中。

[0296] [表1]

	制造 例 1	制造 例 2	制造 例 3	制造 例 4	制造 例 5	制造 例 6	制造 例 7	制造 例 8	制造 例 9	制造 例 10	制造 例 11	制造 例 12	制造 例 13	制造 例 14
酰亚胺化聚合物	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14
MMA 结构单元的含量[重量%]	83	81	73	74	72	58	66	44	84	43	80	46	8	88
$\alpha$ -MSt 结构单元的含量[重量%]	8	12	12	18	13	13	13	19	4	12	-	-	20	12
St 结构单元的含量[重量%]	-	-	-	-	6	6	6	18	-	-	10	10	48	-
源自未取代的戊二酰亚胺的结构单元的含量[重量%]	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-
源自 N 取代的戊二酰亚胺的结构单元的含量[重量%]	9	7	15	8	9	23	-	19	12	45	10	44	24	-
玻璃化转变温度[°C]	130	133	143	137	135	142	143	138	133	154	119	139	127	130
饱和吸水率[重量%]	2.1	1.6	1.7	1.5	1.8	2.2	2.4	1.2	3.2	3.5	2.0	4.4	2.7	1.6
重均分子量[-]	9000 0	1080 00	1050 00	8800 0	8000 0	8000 0	8000 0	7360 0	1340 00	8200 0	9400 0	9200 0	1870 00	1100 00
弯曲模量[MPa]	3260	3280	3410	3370	3340	3540	3800	3580	3260	4100	3260	3850	3420	3160
1%热减量温度(N <sub>2</sub> ) [°C]	276	270	303	302	305	329	305	318	305	320	270	300	341	260
前体聚合物	A-a	A-b	A-b	A-c	A-d	A-d	A-d	A-e	A-f	A-b	A-g	A-g	A-h	A-b
聚合转化率[%]	40	37	37	35	41	41	41	42	44	37	-	-	19	37
平均停留时间[小时]	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.0	3.5	3.0	3.0	-	-	3.5	3.0
聚合温度[°C]	120	120	120	120	130	130	130	130	120	120	-	-	110	120
MMA 结构单元的含量[重量%]	92	88	88	82	81	81	81	63	96	88	90	90	32	88
$\alpha$ -MSt 结构单元的含量[重量%]	8	12	12	18	13	13	13	19	4	121	-	-	20	12
St 结构单元的含量[重量%]	-	-	-	-	6	6	6	18	-	-	10	10	48	-
重均分子量[-]	9200 0	1100 00	1100 00	9000 0	8200 0	8200 0	8200 0	7560 0	1410 00	1100 00	9500 0	9500 0	1890 00	110,0 00
玻璃化转变温度[°C]	127	130	130	134	128	128	128	117	123	130	116	116	110	130
聚合引发剂 AIBN 的装料量(ppm)	400	400	400	400	400	400	400	250	400	400	-	-	250	400
链转移剂 n-OM 的装料量(phr)	0.02 5	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.15	0	0	0	0	0.02	0
链转移剂 t-DM 的装料量(phr)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	0.33	0	0

[0297] 前体聚合物

[0298] (弹性体)

[0299] 制造例15

[0300] 将1,050质量份离子交换水、0.44质量份聚氧乙烯十三烷基醚乙酸钠和0.7质量份碳酸钠装入配备有搅拌器、温度计、氮气引入管、单体引入管和回流冷凝器的反应器中,并且反应器内部用氮气充分置换。随后,内部温度设为80°C。向其中添加0.25质量份过硫酸钾,并进行搅拌5分钟。用60分钟向其中连续滴加含有95.4质量%甲基丙烯酸甲酯、4.4质量%丙烯酸甲酯和0.2质量%甲基丙烯酸烯丙酯的单体混合物245质量份。滴加结束后,进一步进行30分钟聚合反应,使得聚合转化率为98%以上。

[0301] 随后,将0.32质量份过硫酸钾添加到同一反应器中,并进行搅拌5分钟。其后,用60分钟向其中连续滴加含有80.5质量%丙烯酸丁酯、17.5质量%苯乙烯和2质量%甲基丙烯酸烯丙酯的单体混合物315质量份。滴加结束后,进一步进行30分钟聚合反应,使得聚合转化率为98%以上。

[0302] 接着,将0.14质量份过硫酸钾添加到同一反应器中,并进行搅拌5分钟。其后,用30分钟连续滴加含有95.2质量%甲基丙烯酸甲酯、4.4质量%丙烯酸甲酯和0.4质量%正辛基硫醇的单体混合物140质量份。滴加结束后,进一步进行60分钟聚合反应,使得聚合转化率

为98%以上。通过上述操作,获得含有多层共聚物弹性体的乳胶。将所述乳胶冷冻并固化。随后,将所述乳胶用水洗涤并干燥以获得多层共聚物弹性体(B-1)。所述多层共聚物弹性体(B-1)的平均粒径为0.2 $\mu\text{m}$ 。

[0303] 制造例16

[0304] 向耐压高压釜中装入150质量份离子交换水、85质量份1,3-丁二烯、15质量份苯乙烯、0.5质量份叔十二烷基硫醇、0.4质量份二异丙苯过氧化氢、1.5质量份焦磷酸钠、0.02质量份硫酸亚铁、1.0质量份右旋糖和1.0质量份油酸钾,并且使混合物在搅拌下在50 $^{\circ}\text{C}$ 反应15小时,从而制造丁二烯类橡胶聚合乳胶。

[0305] 将65份所述丁二烯类橡胶聚合乳胶(以固体含量计)装入烧瓶中并进行氮气置换,添加1.2质量份呈10%水溶液形式的 $\text{NaHCO}_3$ ,并进行搅拌30分钟。向该溶液中添加1份呈7%水溶液形式的油酸钾以稳定溶液。其后,添加0.6质量份的雕白粉(Rongalite),将溶液温度保持在70 $^{\circ}\text{C}$ ,并且将35质量份的具有下列组成的单体混合物与丁二烯类橡胶聚合乳胶进行接枝聚合。

[0306] 用1小时滴加按100质量份全部接枝单体混合物计40质量份甲基丙烯酸甲酯、5质量份丙烯酸乙酯和0.1质量份叔丁基过氧化氢(t-BH)的混合物作为第一接枝阶段的单体混合物,并将所述混合物连续搅拌2小时进行聚合。其后,用1小时滴加40质量份苯乙烯和0.1质量份t-BH的混合物作为第二接枝阶段的单体混合物,并将所述混合物连续搅拌2小时进行聚合。最后,用1小时滴加15质量份甲基丙烯酸甲酯和0.05质量份t-BH的混合物作为第三接枝阶段的单体混合物,并将所述混合物连续搅拌2小时进行聚合,从而获得多层共聚物弹性体(B-2)的乳胶。

[0307] 向所获得的多层共聚物弹性体(B-2)的乳胶中添加0.5质量份BHT,添加0.2%硫酸水溶液以使多层共聚物弹性体(B-2)凝结,并在90 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理和固化。其后,用温水洗涤凝固物并进一步干燥,获得多层共聚物弹性体(B-2)粉末。所述多层共聚物弹性体(B-2)的平均粒径为0.2 $\mu\text{m}$ 。

[0308] 制造例17

[0309] 在室温下向经内部脱气并用氮气置换的3m<sup>3</sup>搪玻璃处理的反应容器(所述反应容器能够进行盐水冷却并配备有夹套和搅拌器)中添加735kg无水甲苯、0.4kg六甲基三亚乙基四胺和39.4kg含有20mol异丁基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝的甲苯溶液,并且进一步添加1.17mol仲丁基锂。向其中添加35.0kg甲基丙烯酸甲酯,并且使混合物在室温下反应1小时,从而获得重均分子量(称为Mw(b1-1))为40,000的甲基丙烯酸甲酯聚合物(聚合物嵌段(b1-1))。

[0310] 随后,将反应容器保持在-25 $^{\circ}\text{C}$ 的同时,用0.5小时滴加24.5kg丙烯酸正丁酯和10.5kg丙烯酸苄基酯的混合溶液,并且将含有丙烯酸正丁酯和丙烯酸苄基酯的共聚物的聚合物嵌段(b2)从聚合物嵌段(b1-1)的一端生长,从而获得重均分子量为80,000的二嵌段共聚物弹性体(B-3)。由于聚合物嵌段(b1-1)的重均分子量为40,000,因此聚合物嵌段(b2)的重均分子量(Mw(b2))被确定为40,000。二嵌段共聚物弹性体(B-3)的丙烯酸酯的含量为50质量%。

[0311] 实施例1

[0312] 将80质量份丙烯酸类共聚物(A-1)和20质量份多层共聚物弹性体(B-1)彼此混合,

并在250℃下用螺杆直径为20mm的双螺杆挤出机将混合物熔融混炼并挤出,从而获得玻璃化转变温度为120℃的粒料状丙烯酸类树脂组合物(C-1)。评价结果示于表2中。

[0313] 实施例2至12

[0314] 以与实施例1相同的方式获得丙烯酸类树脂组合物,不同之处在于表2中描述的配方。评价结果示于表2中。

[0315] [表2]

[0316]

			实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	
			C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	
树脂组 合物 [质量 份]	丙烯酸类 共聚物	A-1	80					80	85	80					
		A-2		80											
		A-3			80	60									
		A-4					80								
		A-5									80				
		A-6										80			
		A-7			9	23			12					80	
		A-8													80
	弹性体	B-1	20	20	20	40	20				10	20	20	20	20
		B-2							20						
B-3									15	10					
评价	玻璃化转变温度 [℃]		120	133	133	122	127	118	128	125	125	132	133	128	
	VST [℃]		112	125	125	114	119	110	120	117	117	124	125	120	
	饱和吸水率[%]		2.1	1.6	1.7	1.8	1.5	2.0	2.0	2.0	1.8	2.2	2.4	1.2	
	弯曲模量[MPa]		2530	2550	2680	2000	2640	2400	2900	3190	2610	2810	3120	2850	
	尺寸稳定性		A	H	H	H	H	A	H	H	H	H	A	H	
	成形性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	表面硬度		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	

[0317] 比较例1~7

[0318] 以与实施例1相同的方式获得丙烯酸类树脂组合物,不同之处在于表2中描述的配方。评价结果示于表3中。

[0319] [表3]

[0320]

			比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
			C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19
树脂组 合物[质 量份]	丙烯酸类共 聚物	A-9	80						40
		A-10		80					
		A-11			80				
		A-12				80			
		A-13					80		
		A-14						80	
	弹性体	B-1	20	20	20	20	20	20	60
评价	玻璃化转变温度 [℃]		123	152	109	129	117	120	106
	VST [℃]		115	144	101	121	109	112	98
	饱和吸水率[%]		3.2	3.5	2.0	4.4	2.7	1.6	2.2
	弯曲模量[MPa]		2530	3300	2530	3100	2700	2270	1100
	尺寸稳定性		C	C	C	C	C	A	C
	成形性		A	A	A	A	A	C	A
	表面硬度		A	A	C	C	A	A	C

[0321] 如表1~3所示,由于本发明的丙烯酸类树脂组合物含有耐热性、低吸水性耐热

分解性的平衡优异的丙烯酸类共聚物,因此即使在添加弹性体时,所述丙烯酸类树脂组合物也保持高耐热性、低吸水性和高刚性,并具有优异的热稳定性。本发明的丙烯酸类树脂组合物能够提供尺寸稳定性、成形性和表面硬度优异的成形体和膜。