(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114026171 B
(45)授权公告日 2024.12.06

(21)申请号 202080045961.8
(22)申请日 2020.07.22
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114026171 A
(43)申请公布日 2022.02.08
(30)优先权数据
2019-137232 2019.07.25 JP
2019-173842 2019.09.25 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/028397 2020.07.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/015226 JA 2021.01.28
(73)专利权人 株式会社可乐丽
地址 日本冈山县仓敷市
(72)发明人 小寺纯平 菊川侑亮
(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 鲁雯雯 金龙河
(51)Int.Cl.
C08L 33/12(2006.01)
C08L 51/00(2006.01)
C08L 53/00(2006.01)
B29C 48/92(2019.01)
B29C 48/08(2019.01)
C08F 265/06(2006.01)
(56)对比文件
CN 107109018 A,2017.08.29
CN 109414916 A,2019.03.01
审查员 于晓慧

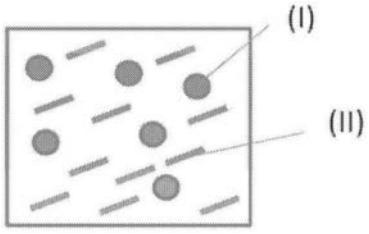
权利要求书2页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

甲基丙烯酸类熔融挤出成型体

(57)摘要

本发明提供一种甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其含有:甲基丙烯酸类树脂(A),其包含80质量%以上的甲基丙烯酸甲酯单元并且重均分子量为50000以上且500000以下;丙烯酸类多层聚合物(B),其内部具有至少一个橡胶成分层(b1)并且具有至少一个热塑性树脂成分层(b2),最外部为热塑性树脂成分层(b2),橡胶成分层(b1)的平均粒径为0.05~0.15μm的范围;以及丙烯酸类嵌段共聚物(C),其含有甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)和丙烯酸酯聚合物嵌段(c2),所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体的特征在于,所述成型体的丙酮不溶成分为1~60质量%,在所述成型体的与挤出方向平行的截面中,所述丙烯酸酯聚合物嵌段(c2)形成球状或柱状的相,球状相的直径或柱状相的短径为1nm以上且100nm以下,柱状相的长径为10nm以上且500nm以下。



CN 114026171 B

1.一种甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其含有:

甲基丙烯酸类树脂(A),其包含80质量%以上的甲基丙烯酸甲酯单元并且重均分子量为60000以上且200000以下;

丙烯酸类多层聚合物(B),其内部具有至少一个橡胶成分层(b1)并且具有至少一个热塑性树脂成分层(b2),最外部为热塑性树脂成分层(b2),橡胶成分层(b1)的平均粒径为0.05~0.15μm的范围;以及

丙烯酸类嵌段共聚物(C),其含有甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)和丙烯酸酯聚合物嵌段(c2),

所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体的特征在于,

所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体中的所述甲基丙烯酸类树脂(A)的含量为20~79质量%,

所述成型体的丙酮不溶成分为1~60质量%,在所述成型体的与挤出方向平行的截面中,所述丙烯酸酯聚合物嵌段(c2)形成柱状的相,柱状相的短径为1nm以上且100nm以下,柱状相的长径为200nm以上且500nm以下,

在所述丙烯酸类多层聚合物(B)中,所述橡胶成分层(b1)包含由50~98.99质量%的丙烯酸酯单体单元、1~44.99质量%的其它单官能性单体单元和0.01~10质量%的多官能性单体单元构成的共聚物,所述热塑性树脂成分层(b2)包含由40~100质量%的甲基丙烯酸酯单体单元和60~0质量%的其它单体单元构成的共聚物,所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体中的所述丙烯酸类多层聚合物(B)的含量为47~65质量%,

所述丙烯酸类嵌段共聚物(C)包含至少一个甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)和至少一个丙烯酸酯聚合物嵌段(c2),丙烯酸类嵌段共聚物(C)中具有30~60质量%的甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)、40~70质量%的丙烯酸酯聚合物嵌段(c2),所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体中的丙烯酸类嵌段共聚物(C)的含量为1~10质量%,

所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体中的所述橡胶成分层(b1)和所述丙烯酸酯聚合物嵌段(c2)的合计含量为7~60质量%。

2.根据权利要求1所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其中,所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体为厚度20~200μm的膜。

3.根据权利要求1所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其中,还含有消光剂。

4.根据权利要求1所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其中,还具备功能层。

5.根据权利要求1所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其中,所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体为膜,所述膜与其它热塑性树脂膜层叠。

6.根据权利要求1所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其用于装饰。

7.根据权利要求1所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其用于建筑材料。

8.权利要求1所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体的制造方法,其包括使用T型模头对甲基丙烯酸类树脂组合物进行熔融挤出的工序,所述制造方法的特征在于,

所述甲基丙烯酸类树脂组合物包含:甲基丙烯酸类树脂(A),其包含80质量%以上的甲基丙烯酸甲酯单元并且重均分子量为60000以上且200000以下;丙烯酸类多层聚合物(B),其内部具有至少一个橡胶成分层(b1)并且具有至少一个热塑性树脂成分层(b2),最外部为热塑性树脂成分层(b2),橡胶成分层(b1)的平均粒径为0.05~0.15μm的范围;以及丙烯酸

类嵌段共聚物(C),其含有甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)和丙烯酸酯聚合物嵌段(c2),

所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体中的所述甲基丙烯酸类树脂(A)的含量为20～79质量%,

所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体中的所述丙烯酸类多层聚合物(B)的含量为47～65质量%,

所述丙烯酸类嵌段共聚物(C)中具有30～60质量%的甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)、40～70质量%的丙烯酸酯聚合物嵌段(c2),所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体中的丙烯酸类嵌段共聚物(C)的含量为1～10质量%,

所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体中的所述橡胶成分层(b1)和所述丙烯酸酯聚合物嵌段(c2)的合计含量为7～60质量%,

在所述熔融挤出工序中,模头吐出时施加的剪切速度为200～650/s的范围,模头的唇部开度Dr与成型体的厚度Dt的比Dr/Dt为3≤Dr/Dt≤10。

甲基丙烯酸类熔融挤出成型体

技术领域

[0001] [关联申请的相互参照]

[0002] 本申请要求基于2019年7月25日提交的日本专利申请第2019-137232号说明书、2019年9月25日申请的日本专利申请第2019-173842号说明书(这些公开整体通过参照被援引于本说明书中)的优先权。

[0003] 本发明涉及甲基丙烯酸类熔融挤出成型体。更详细而言,本发明涉及透明性、表面平滑性、耐弯曲白化性、铅笔硬度、弯曲性、成型性和成型后的外观优良的适合于装饰用途、建筑材料用途的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体。

背景技术

[0004] 甲基丙烯酸类树脂成型体的透明性等光学特性和耐候性优良,该成型体具有美丽的外观等,因此逐渐被用在汽车内外饰、建筑材料用途等装饰用途中。出于保护印刷层等装饰层和赋予高级感、深度感等设计性的目的,一直以来使用耐候性优良、透明性、铅笔硬度和表面平滑性也良好的甲基丙烯酸类树脂膜作为表面保护膜。近年来,在成型成三维形状的构件中的应用也在不断增加。作为三维成型时的问题,有成型时的应力白化、表面雾度的上升、破裂等,对于表面保护层而言,在上述特性的基础上还需要耐应力白化、表面平滑性、挠性、耐弯曲性。

[0005] 作为成型时的白化性优良的树脂成型体,提出了使用粒径为0.1μm以下的交联橡胶聚合物粒子的方法(专利文献1)。但是,仅小粒径的交联聚合物粒子、嵌段共聚物的情况下,难以在保持高的表面硬度的状态下抑制成型时的破裂。

[0006] 作为铅笔硬度、耐应力白化性优良的膜,公开了使用粒径为0.07μm以下的橡胶聚合物粒子的方法(专利文献1)、使用嵌段共聚物作为橡胶粒子的方法(专利文献2)。但是,仅小粒径的聚合物粒子的情况下,难以在保持高的表面硬度的状态下抑制成型时的破裂。

[0007] 作为铅笔硬度、耐应力白化性、耐破裂性优良的膜,公开了使用0.2~0.4μm的大粒径的交联弹性体粒子和0.18μ以下的小粒径的交联弹性体粒子这两种粒径不同的弹性体粒子的方法(专利文献3、4)。但是,已知即使少量添加0.2μm以上的大粒径的弹性体粒子时也会损害表面平滑性、使膜的雾度变差,仍未实现透明性、表面平滑性、铅笔硬度和耐应力白化性、耐破裂性均优良的膜性能。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2001-316557号公报

[0011] 专利文献2:WO2016/157908

[0012] 专利文献3:日本特开2003-183471号公报

[0013] 专利文献4:WO2013/051239

发明内容

[0014] 发明所要解决的问题

[0015] 本发明的课题在于,提供透明性、表面平滑性、耐弯曲白化性、铅笔硬度、弯曲性、成型性和成型后的外观优良的适合于装饰用途的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体。

[0016] 用于解决问题的方法

[0017] 为了解决上述课题而进行了研究,结果完成了包括以下方式的本发明。

[0018] 〔1〕

[0019] 一种甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其含有:

[0020] 甲基丙烯酸类树脂(A),其包含80质量%以上的甲基丙烯酸甲酯单元并且重均分子量为50000以上且500000以下;

[0021] 丙烯酸类多层聚合物(B),其内部具有至少一个橡胶成分层(b1)并且具有至少一个热塑性树脂成分层(b2),最外部为热塑性树脂成分层(b2),橡胶成分层(b1)的平均粒径为0.05~0.15μm的范围;以及

[0022] 丙烯酸类嵌段共聚物(C),其含有甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)和丙烯酸酯聚合物嵌段(c2),

[0023] 所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体的特征在于,

[0024] 所述成型体的丙酮不溶成分为1~60质量%,在所述成型体的与挤出方向平行的截面中,所述丙烯酸酯聚合物嵌段(c2)形成球状或柱状的相,球状相的直径或柱状相的短径为1nm以上且100nm以下,柱状相的长径为10nm以上且500nm以下。

[0025] 〔2〕

[0026] 根据〔1〕所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其特征在于,

[0027] 在所述丙烯酸类多层聚合物(B)中,

[0028] 所述橡胶成分层(b1)包含由50~98.99质量%的丙烯酸酯单体单元、1~44.99质量%的其它单官能性单体单元和0.01~10质量%的多官能性单体单元构成的共聚物,所述热塑性树脂成分层(b2)包含由40~100质量%的甲基丙烯酸酯单体单元和60~0质量%的其它单体单元构成的共聚物。

[0029] 〔3〕

[0030] 根据〔1〕所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其特征在于,

[0031] 所述丙烯酸类嵌段共聚物(C)包含至少一个甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)和至少一个丙烯酸酯聚合物嵌段(c2),在丙烯酸类嵌段共聚物(C)中具有30~60质量%的甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)、40~70质量%的丙烯酸酯聚合物嵌段(c2),所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体中的丙烯酸类嵌段共聚物(C)的含量为1~15质量%。

[0032] 〔4〕根据〔1〕所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其中,所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体为厚度20~200μm的膜。

[0033] 〔5〕

[0034] 根据〔1〕~〔4〕中任一项所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其中,还含有消光剂。

[0035] 〔6〕

[0036] 根据〔1〕~〔5〕中任一项所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其中,还具备功能

层。

[0037] 〔7〕

[0038] 根据〔1〕~〔6〕中任一项所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其中,所述甲基丙烯酸类熔融挤出成型体为膜,所述膜与其它热塑性树脂膜层叠。

[0039] 〔8〕

[0040] 根据〔1〕~〔7〕中任一项所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其用于装饰。

[0041] 〔9〕

[0042] 根据〔1〕~〔7〕中任一项所述的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体,其用于建筑材料。

[0043] 〔10〕

[0044] 一种甲基丙烯酸类熔融挤出成型体的制造方法,其包括使用T型模头对甲基丙烯酸类树脂组合物进行熔融挤出的工序,所述制造方法的特征在于,

[0045] 所述甲基丙烯酸类树脂组合物包含:甲基丙烯酸类树脂(A),其包含80质量%以上的甲基丙烯酸甲酯单元并且重均分子量为50000以上且500000以下;丙烯酸类多层聚合物(B),其内部具有至少一个橡胶成分层(b1)并且具有至少一个热塑性树脂成分层(b2),最外部为热塑性树脂成分层(b2);以及丙烯酸类嵌段共聚物(C),其含有甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)和丙烯酸酯聚合物嵌段(c2),

[0046] 在所述熔融挤出工序中,模头吐出时施加的剪切速度为200~650/s的范围。

[0047] 发明效果

[0048] 本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体的透明性、表面平滑性、耐弯曲白化性、铅笔硬度、弯曲性优良,适合于装饰用途、建筑材料用途。

附图说明

[0049] 图1为实施例中得到的本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体的与挤出方向平行的面的截面切片的示意图。丙烯酸类嵌段共聚物(C)的丙烯酸酯聚合物嵌段(c2)呈球状分散。(I):丙烯酸类多层聚合物,(II)丙烯酸类嵌段共聚物。

[0050] 图2为实施例中得到的本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体的与挤出方向平行的面的截面切片的示意图。丙烯酸类嵌段共聚物(C)的丙烯酸酯聚合物嵌段(c2)呈柱状分散。(I):丙烯酸类多层聚合物,(II)丙烯酸类嵌段共聚物。

具体实施方式

[0051] “甲基丙烯酸类熔融挤出成型体”

[0052] 本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体含有:甲基丙烯酸类树脂(A),其包含80质量%以上的甲基丙烯酸甲酯单元并且重均分子量为50000以上且500000以下;丙烯酸类多层聚合物(B),其包含由热塑性树脂成分构成的最外层和至少一个与该最外层接触且被其覆盖的橡胶成分层;以及丙烯酸类嵌段共聚物(C),其含有甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)和丙烯酸酯聚合物嵌段(c2),上述成型体的丙酮不溶成分为1~60质量%,在上述成型体的与挤出方向平行的截面中,上述丙烯酸酯聚合物嵌段(c2)形成球状或柱状的相,球状相的直径或柱状相的短径为1nm以上且100nm以下,柱状相的长径为10nm以上且500nm以下。

[0053] 在本发明的优选的一个实施方式中,本发明的成型体为甲基丙烯酸类树脂(A)形

成基质、分散有包含丙烯酸类多层聚合物(B)和丙烯酸类嵌段共聚物(C)的橡胶状弹性体的成型体。

[0054] 本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体的丙酮不溶成分优选为1～60质量%、更优选为1～50质量%、进一步优选为5～45质量%、特别优选为10～40质量%、最优选为20～40质量%。优选将成型体切碎后用于丙酮不溶成分的测定。

[0055] 本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体的丙酮可溶成分优选为99～40质量%、更优选为99～50质量%、进一步优选为95～55质量%、特别优选为90～60质量%、最优选为80～60质量%。

[0056] 可以相对于1g成型体使用25mL丙酮,在常温下搅拌24小时,进行离心分离,分离出沉淀物作为丙酮不溶成分并在干燥后测定质量,按照下式求出丙酮不溶成分。

[0057] 丙酮不溶成分(%)＝〔(沉淀物质量)/(分离前质量)〕×100

[0058] 甲基丙烯酸类熔融挤出成型体以以下的比例含有甲基丙烯酸类树脂(A)、丙烯酸类多层聚合物(B)和丙烯酸类嵌段共聚物(C):

[0059] •甲基丙烯酸类树脂(A)的含量

[0060] 优选为10～89.9质量%、更优选为20～79质量%

[0061] •丙烯酸类多层聚合物(B)的含量

[0062] 优选为10～89.9质量%、更优选为20～79质量%

[0063] •丙烯酸类嵌段共聚物(C)的含量

[0064] 优选为0.1～15质量%、更优选为1～10质量%。

[0065] (甲基丙烯酸类树脂(A))

[0066] 本发明中使用的甲基丙烯酸类树脂(A)中,来自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的比例为80质量%以上,优选为90质量%以上。另外,甲基丙烯酸类树脂(A)中,来自甲基丙烯酸甲酯以外的单体的结构单元的比例为20质量%以下,优选为10质量%以下。

[0067] 作为所述甲基丙烯酸甲酯以外的单体,可列举:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸十二烷基酯;丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸烯丙酯;丙烯酸环己酯、丙烯酸降冰片酯、丙烯酸异冰片酯等丙烯酸酯;甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十五烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯;甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸烯丙酯;甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸降冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯等甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯;丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐、马来酸、衣康酸等不饱和羧酸;乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-辛烯等烯烃;丁二烯、异戊二烯、月桂烯等共轭二烯;苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、乙烯基吡啶、乙烯基酮、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等。

[0068] 甲基丙烯酸类树脂(A)的立构规整性没有特别限制,可以使用例如具有全同立构、

杂同立构、间同立构等立构规整性的甲基丙烯酸类树脂。

[0069] 甲基丙烯酸类树脂(A)的重均分子量(以下称为Mw(A))优选为50000以上且500000以下,更优选为60000以上且200000以下。若Mw(A)过小,则存在得到的成型体的耐冲击性、韧性下降的倾向。若Mw(A)过大,则存在供于熔融挤出的甲基丙烯酸类树脂组合物的流动性下降、成型加工性下降的倾向。

[0070] 甲基丙烯酸类树脂(A)的重均分子量Mw(A)与数均分子量Mn(A)的比Mw(A)/Mn(A)(以下有时将重均分子量与数均分子量的比(重均分子量/数均分子量)称为“分子量分布”)优选为1.03以上且2.6以下、更优选为1.05以上且2.3以下、特别优选为1.2以上且2.0以下。若分子量分布过小,则存在甲基丙烯酸类树脂组合物的成型加工性下降的倾向。若分子量分布过大,则存在得到的成型体的耐冲击性下降、变脆的倾向。

[0071] 需要说明的是,Mw(A)和Mn(A)为通过GPC(凝胶渗透色谱)测定的标准聚苯乙烯换算值。

[0072] 另外,甲基丙烯酸类树脂的分子量、分子量分布可通过调整聚合引发剂和链转移剂的种类、量等来控制。

[0073] 甲基丙烯酸类树脂(A)可通过使含有80质量%以上的甲基丙烯酸甲酯的单体或单体混合物聚合而得到。

[0074] 作为甲基丙烯酸类树脂(A),也可以使用市售品。作为所述的市售的甲基丙烯酸类树脂,可列举例如“パラペットH1000B”(MFR:22g/10分钟(230℃、37.3N))、“パラペットGF”(MFR:15g/10分钟(230℃、37.3N))、“パラペットEH”(MFR:1.3g/10分钟(230℃、37.3N))、“パラペットHRL”(MFR:2.0g/10分钟(230℃、37.3N))和“パラペットG”(MFR:8.0g/10分钟(230℃、37.3N))[均为商品名,株式会社可乐丽制]。

[0075] (丙烯酸类多层聚合物(B))

[0076] 丙烯酸类多层聚合物(B)是内部具有至少一个橡胶成分层(b1)(以下有时简单记作“(b1)”)并且具有至少一个热塑性树脂成分层(b2)(以下有时简单记作“(b2)”)、最外部为热塑性树脂成分层(b2)的核-壳结构的粒子。需要说明的是,丙烯酸类多层聚合物(B)的核视为“层”。丙烯酸类多层聚合物(B)的层数为两层以上即可,可以为三层或四层或更多层。作为层结构,可列举:从中心起为(b1)-(b2)的两层结构;从中心起为(b1)-(b1)-(b2)、(b1)-(b2)-(b2)或(b2)-(b1)-(b2)的三层结构;从中心起为(b1)-(b2)-(b1)-(b2)等的四层结构等。其中,从处理性的观点出发,优选(b1)-(b2)的两层结构、(b1)-(b1)-(b2)或(b2)-(b1)-(b2)的三层结构,更优选(b2)-(b1)-(b2)的三层结构。

[0077] 橡胶成分层(b1)的总量与热塑性树脂成分层(b2)的总量的质量比((b1)/(b2))为30/70~90/10。(b1)的比例小于上述范围时,有成型体的冲击强度变得不充分的担心。(b1)的比例超过上述范围时,粒子结构的形成变得困难,而且熔融流动性下降,有与其它成分的混炼和树脂组合物的成型变得困难的担心。质量比((b1)/(b2))优选为30/70~80/20,更优选为40/60~70/30。树脂组合物具有两个以上橡胶成分层(b1)的情况下,以其合计量来计算质量比,树脂组合物具有两个以上热塑性树脂成分层(b2)的情况下,以其合计量来计算质量比。

[0078] (b1)优选包含含有50~98.99质量%的丙烯酸酯单体单元、44.99~1质量%的其它单官能性单体单元和0.01~10质量%的多官能性单体单元的共聚物。丙烯酸酯单体单元

的含量更优选为55～89.9质量%,单官能性单体单元的含量更优选为44.9～10质量%,多官能性单体单元的含量更优选为0.1～5质量%。

[0079] 丙烯酸酯单体单元的含量小于50质量%时,丙烯酸类多层聚合物(B)的橡胶弹性变得不充分,有成型体的冲击强度变得不充分的担心,超过98.99质量%时,有粒子结构的形成变得困难的担心。其它单官能性单体单元的含量小于1质量%时,有多层结构聚合物粒子的光学性能变得不充分的担心,超过44.99质量%时,有丙烯酸类多层聚合物(B)的耐候性变得不充分的担心。多官能性单体单元的含量超过10质量%时,丙烯酸类多层聚合物(B)的橡胶弹性变得不充分,有成型体的冲击强度变得不充分的担心,小于0.01质量%时,有粒子结构的形成变得困难的担心。

[0080] 以下对橡胶成分层(b1)的原料单体进行说明。

[0081] 作为丙烯酸酯,可列举:丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯(BA)、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯和丙烯酸十八烷基酯等丙烯酸与饱和脂肪族醇(优选C_1～C_{18}饱和脂肪族醇)的酯;丙烯酸环己酯等丙烯酸与C_5或C_6的脂环式醇的酯;丙烯酸苯酯等丙烯酸与酚类的酯;丙烯酸苄酯等丙烯酸与芳香族醇的酯等。丙烯酸酯可以使用一种或两种以上。

[0082] 作为其它单官能性单体,可列举:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯异丙酸酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸肉豆蔻酯、甲基丙烯酸棕榈酯、甲基丙烯酸硬脂酯和甲基丙烯酸山嵛酯等甲基丙烯酸与饱和脂肪族醇(优选C_1～C_{22}饱和脂肪族醇)的酯;甲基丙烯酸环己酯等甲基丙烯酸与C_5或C_6的脂环式醇的酯;甲基丙烯酸苯酯等甲基丙烯酸与酚类的酯、甲基丙烯酸苄酯等甲基丙烯酸与芳香族醇的酯等甲基丙烯酸酯;苯乙烯(St)、α-甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、3-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯和卤代苯乙烯等芳香族乙烯基类单体;丙烯腈和甲基丙烯腈等氰化乙烯基类单体等。其中,优选苯乙烯。其它单官能性单体可以使用一种或两种以上。

[0083] 多官能性单体为在分子内具有两个以上碳-碳双键的单体。作为多官能性单体,可列举:丙烯酸、甲基丙烯酸和肉桂酸等不饱和单羧酸与烯丙醇和甲基烯丙醇等不饱和醇的酯;上述的不饱和单羧酸与乙二醇、丁二醇和己二醇等二醇的二酯;邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和马来酸等二羧酸与上述的不饱和醇的酯等。具体而言,可列举丙烯酸烯丙酯、丙烯酸甲基烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸甲基烯丙酯、肉桂酸烯丙酯、肉桂酸甲基烯丙酯、马来酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯和己二醇二(甲基)丙烯酸酯等。其中,优选甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)。多官能性单体可以使用一种或两种以上。

[0084] 层(b2)优选包含由40～100质量%的甲基丙烯酸酯单体单元和60～0质量%的其它单体单元构成的共聚物。甲基丙烯酸酯单体单元的含量更优选为50～99质量%、进一步优选为60～99质量%、特别优选为80～99质量%,其它单体单元的含量更优选为50～1质量%、进一步优选为40～1质量%、进一步优选为20～1质量%。甲基丙烯酸酯单体单元的含

量小于50质量%时,有丙烯酸类多层聚合物(B)的耐候性变得不充分的担心。

[0085] 以下对热塑性树脂成分层(b2)的原料单体进行说明。

[0086] 作为甲基丙烯酸酯,可列举:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸肉豆蔻酯、甲基丙烯酸棕榈酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸山嵛酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸苯酯和甲基丙烯酸苄酯等。其中,优选甲基丙烯酸甲酯(MMA)。

[0087] 作为其它单体,可列举:丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯(BA)、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯和丙烯酸十八烷基酯等丙烯酸与饱和脂肪族醇(优选C_1~C_{18}饱和脂肪族醇)的酯;丙烯酸环己酯等丙烯酸与C_5或C_6的脂环式醇的酯;苯乙烯(St)、α-甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、3-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯和卤代苯乙烯等芳香族乙烯基类单体;丙烯腈和甲基丙烯腈等氰化乙烯基类单体;马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-丙基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-(对溴苯基)马来酰亚胺和N-(氯苯基)马来酰亚胺等马来酰亚胺类单体;层(b1)中所例示的多官能性单体等。其中,优选丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯和丙烯酸正丁酯(BA)等丙烯酸烷基酯。

[0088] 丙烯酸类多层聚合物(B)中,构成最外部的层(b2)的构成共聚物的通过GPC法测定的重均分子量(Mw)优选为20000~100000的范围、更优选为30000~90000的范围、特别优选为40000~80000的范围。Mw小于20000时,丙烯酸类多层聚合物(B)的橡胶弹性变得不充分,有树脂组合物的成型变得困难的担心。Mw超过100000时,有成型体的冲击强度下降的担心。

[0089] 最接近最外部的(优选与最外层相接触的)丙烯酸类多层聚合物(B)橡胶成分层(b1)的平均粒径(de)为0.05~0.15μm的范围。平均粒径(de)小于0.05μm时,向丙烯酸类多层聚合物(B)的应力集中变得不充分,有成型体的冲击强度下降的担心。平均粒径(de)超过0.15μm时,在丙烯酸类多层聚合物(B)内部产生空隙,发生白化。另外,树脂组合物中的橡胶含量保持恒定的情况下,若粒径增大到某种程度以上,则粒子数减少,因此存在粒子彼此的表面间距离变大的倾向,在连续相内产生裂纹的概率变高,有成型体的冲击强度下降的担心。这里所称的空隙是指仅在粒子内部产生的破坏,能量的吸收量非常小,因此对耐冲击性的表现没有多大帮助。

[0090] 从相对于丙烯酸类多层聚合物(B)的应力集中的观点出发,平均粒径(de)优选为0.05~0.15μm,更优选为0.07~0.12μm。

[0091] 需要说明的是,丙烯酸类多层聚合物(B)的橡胶成分层(b1)的平均粒径(de)可以通过利用电子显微镜对成型体的切片进行测定的方法、或者利用光散射法对胶乳进行测定的方法来求出。在利用电子显微镜的方法中,为在用四氧化钌对成型体的切片进行电子染色时用透射电子显微镜观察到的被染色的丙烯酸类多层聚合物(B)的橡胶成分层(b1)中构成最外部的层的长轴直径与短轴直径的平均值。利用光散射法的方法中,可以在多层结构聚合物粒子聚合时对聚合至橡胶成分层的胶乳取样并使用堀场制作所公司制造的激光衍

射/散射式粒径分布测定装置LA-950V2进行测定。

[0092] 本发明的优选的一个实施方式中,丙烯酸类多层聚合物(B)的制造方法只要是能够得到具有上述那样的橡胶成分层(b1)/热塑性树脂成分层(b2)的丙烯酸类多层聚合物(B)的方法就没有特别限制。三层构成(核-中间层-最外层)的丙烯酸类多层聚合物(B)的优选的制造方法包括下述工序:对用于得到构成中心核的聚合物的单体进行乳液聚合而得到种子粒子(i),在种子粒子(i)存在下对用于得到构成中间层的聚合物的单体进行种子乳液聚合而得到种子粒子(ii),在种子粒子(ii)存在下对用于得到构成最外层的聚合物的单体进行种子乳液聚合而得到种子粒子(iii)。本领域技术人员可以参照三层构成的丙烯酸类多层聚合物(B)的上述的制造方法的记载容易地制造两层构成或四层以上的层构成的丙烯酸类多层聚合物(B)。乳液聚合法或种子乳液聚合法为常规的用于得到多层结构聚合物粒子的方法,是该技术领域中众所周知的技术,因此详细的说明可参照其它文献。在上述的优选的例示的情况下,种子粒子(i)为由热塑性树脂成分层(b2、核)构成的单层构成的粒子,种子粒子(ii)为热塑性树脂成分层(b2、核)+橡胶成分层(b1、中间层)的两层构成的粒子,种子粒子(iii)为热塑性树脂成分层(b2、核)+橡胶成分层(b1、中间层)+热塑性树脂成分层(b2、最外层)的三层构成的粒子。

[0093] 聚合反应工序中,至少按照构成最外部的热塑性树脂成分层(b2)的构成共聚物的Mw达到20000～100000的方式来调整聚合条件。聚合条件的调整主要通过烷基硫醇等分子量调节剂的量来进行调整。按照最终得到的丙烯酸类多层聚合物(B)的至最外部的热塑性树脂成分层(b2)为止的平均粒径处于0.05～0.15μm的范围的方式来调整整个聚合反应工序的聚合条件。

[0094] 需要说明的是,丙烯酸类多层聚合物粒子(B)的至最外部的热塑性树脂成分层(b2)为止的平均粒径可以如下测定:在多层结构聚合物粒子聚合时,对聚合而成的胶乳进行取样,使用堀场制作所公司制造的激光衍射/散射式粒径分布测定装置LA-950V2通过光散射法进行测定。

[0095] (丙烯酸类嵌段共聚物(C))

[0096] 本发明中使用的丙烯酸类嵌段共聚物(C)具有甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)和丙烯酸酯聚合物嵌段(c2)。丙烯酸类嵌段共聚物(C)可以仅具有一个甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1),也可以具有两个以上甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(c1)。另外,丙烯酸类嵌段共聚物(C)可以仅具有一个丙烯酸酯聚合物嵌段(c2),也可以具有两个以上丙烯酸酯聚合物嵌段(c2)。所述丙烯酸类嵌段共聚物(C)与甲基丙烯酸类树脂(A)和丙烯酸类多层聚合物(B)的相容性良好。

[0097] 从上述相容性的观点出发,作为丙烯酸类嵌段共聚物(C),优选包含10～80质量%的具有甲基丙烯酸酯单体单元的聚合物嵌段(c1)和90～20质量%的主要具有丙烯酸酯单体单元的聚合物嵌段(c2)(其中,使聚合物嵌段(c1)和聚合物嵌段(c2)的合计量为100质量%)的嵌段共聚物。丙烯酸类嵌段共聚物(C)中,聚合物嵌段(c1)的含量更优选为20～70质量%,进一步优选为30～60质量%,聚合物嵌段(c2)的含量更优选为80～30质量%,进一步优选为70～40质量%。

[0098] 一分子中的聚合物嵌段(c1)的数量可以为单个也可以为两个以上。当一分子中的聚合物嵌段(c1)的数量为两个以上时,两个以上聚合物嵌段(c1)的结构单元的组成和分子

量可以相同也可以不同。同样地,一分子中的聚合物嵌段(c2)的数量也可以为单个或两个以上。当一分子中的聚合物嵌段(c2)的数量为两个以上时,两个以上聚合物嵌段(c2)的结构单元的组成和分子量可以相同也可以不同。

[0099] 聚合物嵌段(c1)主要包含甲基丙烯酸酯单体单元。聚合物嵌段(c1)中的甲基丙烯酸酯单体单元的含量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、特别优选为95质量%以上、最优选为98质量%以上,可以仅由甲基丙烯酸酯单体单元构成。

[0100] 以下对甲基丙烯酸类聚合物嵌段(c1)的原料单体进行说明。

[0101] 作为甲基丙烯酸酯,可列举:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十五烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)等。其中,从提高透明性和耐热性的观点出发,优选甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸异冰片酯等,特别优选甲基丙烯酸甲酯(MMA)。甲基丙烯酸酯可以使用一种或两种以上。

[0102] 甲基丙烯酸类聚合物嵌段(c1)的重均分子量(Mw(c1))的下限优选为5000、更优选为8000、进一步优选为12000、特别优选为15000、最优选为20000,上限优选为150000、更优选为120000、特别优选为100000。丙烯酸类嵌段共聚物(C)具有两个以上聚合物嵌段(c1)的情况下,重均分子量(Mw(c1))为两个以上聚合物嵌段(c1)的Mw的合计量。

[0103] 本发明的优选的一个实施方式中,丙烯酸类嵌段共聚物(C)的甲基丙烯酸类聚合物嵌段(c1)的重均分子量Mw(c1)与甲基丙烯酸类树脂(A)的重均分子量Mw(A)满足下述的式(Y)。

[0104] $0.5 \leq Mw(A)/Mw(c1) \leq 2.5$ (Y)

[0105] 甲基丙烯酸类树脂(A)的重均分子量Mw(A)相对于Mw(c1)的比、即Mw(A)/Mw(c1)为0.5以上且2.5以下,优选为0.6以上且2.3以下,更优选为0.7以上且2.2以下。Mw(A)/Mw(c1)偏离上述范围的情况下,丙烯酸类嵌段共聚物(C)在甲基丙烯酸类树脂(A)中的分散粒径变大,施加应力时会发生白化。Mw(A)/Mw(c1)在上述范围内的情况下,丙烯酸类嵌段共聚物(C)在甲基丙烯酸类树脂(A)中的分散粒径变小,因此耐应力白化性优良。

[0106] 从本发明的成型体的透明性、柔软性、挠性、耐弯曲性、耐冲击性、成型性和表面平滑性的观点出发,丙烯酸类嵌段共聚物(C)中的甲基丙烯酸类聚合物嵌段(c1)的含量优选为10~80质量%,更优选为20~70质量%。丙烯酸类嵌段共聚物(C)具有两个以上聚合物嵌段(c1)的情况下,聚合物嵌段(c1)的含量为两个以上聚合物嵌段(c1)的合计含量。

[0107] 本发明的一个优选的实施方式中,丙烯酸类聚合物嵌段(c2)主要包含丙烯酸酯单体单元。丙烯酸类聚合物嵌段(c2)中的丙烯酸酯单体单元的含量优选为45质量%以上、更优选为50质量%以上、进一步优选为60质量%以上、特别优选为90质量%以上。

[0108] 以下对丙烯酸类聚合物嵌段(c2)的原料单体进行说明。

[0109] 作为丙烯酸酯,可列举:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯(BA)、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊

酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸烯丙酯等。丙烯酸酯可以使用一种或两种以上。

[0110] 本发明的另一个优选的实施方式中,从透明性的观点出发,作为丙烯酸类聚合物嵌段(c2),优选包含丙烯酸烷基酯单体单元和(甲基)丙烯酸芳香族烃酯单体单元的聚合物嵌段(c2-p)。在此,聚合物嵌段(c2)中的丙烯酸烷基酯单体单元的含量优选为50～90质量%、更优选为60～80质量%,(甲基)丙烯酸芳香族烃酯单体单元的含量优选为50～10质量%、更优选为40～20质量%。

[0111] 本发明的优选的一个实施方式中,丙烯酸类聚合物嵌段(c2)的重均分子量Mw(c2)满足下述的式(Z),更优选满足下述式(Z1)。

[0112] $5000 \leqslant Mw(c2) \leqslant 120000$ (Z)

[0113] $40000 \leqslant Mw(c2) \leqslant 120000$ (Z1)

[0114] 丙烯酸类聚合物嵌段(c2)的重均分子量Mw(c2)的下限优选为5000、更优选为15000、进一步优选为20000、特别优选为30000、最优选为40000,上限优选为120000、更优选为110000、特别优选为100000。需要说明的是,Mw(c2)过小时,有成型体的耐冲击性下降的担心。另一方面,Mw(c2)过大时,有成型体的表面平滑性下降的担心。丙烯酸类嵌段共聚物(C)具有两个以上聚合物嵌段(c2)的情况下,重均分子量Mw(c2)为两个以上聚合物嵌段(c2)的Mw的合计量。

[0115] 从成型体的透明性、柔软性、挠性、耐弯曲性、耐冲击性、成型性和表面平滑性的观点出发,丙烯酸类嵌段共聚物(C)中的丙烯酸类聚合物嵌段(c2)的含量优选为10～90质量%,更优选为20～80质量%。丙烯酸类嵌段共聚物(C)具有两个以上聚合物嵌段(c2)的情况下,聚合物嵌段(c2)的含量为两个以上丙烯酸类聚合物嵌段(c2)的合计含量。

[0116] 熔融挤出成型体中,甲基丙烯酸类树脂(A)中的与挤出方向平行的截面中的丙烯酸类聚合物嵌段(c2)的分散相优选为球状或柱状的相。在分散相呈层状相的情况下,挤出成型体发生白浊,在施加应力时发生白化。

[0117] 另外,在球状相的情况下,上述丙烯酸类聚合物嵌段(c2)的分散相的粒径优选为直径1nm以上且200nm以下,更优选为10nm以上且100nm以下。小于1nm时,向丙烯酸类聚合物嵌段周边的应力集中小,不表现出耐弯曲性,超过200nm时,施加应力时发生白化。

[0118] 在柱状相的情况下,柱状相的短径为1nm以上且200nm以下、柱状相的长径优选为1nm以上且500nm以下,更优选长径为10nm以上且400nm以下。长径小于10nm时,向丙烯酸类聚合物嵌段周边的应力集中小,不表现出耐弯曲性,超过500nm时,施加应力时发生白化。

[0119] 丙烯酸类嵌段共聚物(C)中的甲基丙烯酸类聚合物嵌段(c1)与丙烯酸类聚合物嵌段(c2)的键合方式没有特别限制。作为丙烯酸类嵌段共聚物(C),可列举:在聚合物嵌段(c1)的一个末端连接聚合物嵌段(c2)的一个末端而得到的(c1)-(c2)结构的二嵌段共聚物;在聚合物嵌段(c1)的两个末端分别连接聚合物嵌段(c2)的一个末端而得到的(c2)-(c1)-(c2)结构的三嵌段共聚物;在聚合物嵌段(c2)的两个末端分别连接聚合物嵌段(c1)的一个末端而得到的(c1)-(c2)-(c1)结构的三嵌段共聚物等直链型嵌段共聚物。

[0120] 其中,优选二嵌段共聚物、三嵌段共聚物,更优选(c1)-(c2)结构的二嵌段共聚物、

(c1)-(c2)-(c1)结构的三嵌段共聚物。

[0121] 丙烯酸类嵌段共聚物(C)可以根据需要而在分子链中和/或分子链末端具有羟基、羧基、酸酐基和氨基等官能团。

[0122] 丙烯酸类嵌段共聚物(C)的重均分子量(Mw(C))为32000～300000,优选为40000～250000,更优选为45000～230000,特别优选为50000～200000。通过使Mw(C)在上述范围内,能够使成为成型体中麻点的产生原因的树脂组合物制造中的原料的熔融混炼时的未熔融物的量达到极少量。

[0123] 丙烯酸类嵌段共聚物(C)的重均分子量(Mw(C))与数均分子量(Mn(C))的比(Mw(C)/Mn(C))优选为1.0～2.0,更优选为1.0～1.6。通过使Mw(C)/Mn(C)在上述范围内,能够使成为成型体中麻点的产生原因的树脂组合物制造中的原料的熔融混炼时的未熔融物的量达到极少量。

[0124] 丙烯酸类嵌段共聚物(C)的制造方法没有特别限制,一般为将各聚合物嵌段进行活性聚合的方法。作为活性聚合法,可列举:使用有机碱金属化合物作为聚合引发剂,并且在碱金属或碱土金属盐等无机酸盐存在下进行阴离子聚合的方法;使用有机碱金属化合物作为聚合引发剂,并且在有机铝化合物存在下进行阴离子聚合的方法;使用有机稀土金属络合物作为聚合引发剂进行聚合的方法;以及使用α-卤代酯化合物作为聚合引发剂,并且在铜化合物存在下进行自由基聚合的方法。另外,还可列举使用多价自由基聚合引发剂或多价自由基链转移剂进行聚合的方法。其中,从以高纯度得到丙烯酸类嵌段共聚物(C)、容易控制各嵌段的组成和分子量、经济性方面出发,特别优选使用有机碱金属化合物作为聚合引发剂、在有机铝化合物存在下进行阴离子聚合的方法。

[0125] 丙烯酸类嵌段共聚物(C)的折射率没有特别限制,优选为1.485～1.495,更优选为1.487～1.493。若折射率处于上述范围内,则透明性变高。需要说明的是,本说明书中,“折射率”是指以波长587.6nm(D射线)测得的值。

[0126] (甲基丙烯酸类树脂组合物)

[0127] 通过将本发明的丙烯酸类多层聚合物(B)添加到甲基丙烯酸类树脂(A)与丙烯酸类嵌段共聚物(C)的混合工序中并进行混炼,能够得到用于制造透明性、表面平滑性、耐弯曲白化性、铅笔硬度、弯曲性优良的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体的甲基丙烯酸类树脂组合物。

[0128] 甲基丙烯酸类树脂(A)与丙烯酸类多层聚合物(B)与丙烯酸类嵌段共聚物(C)的混合有以下4种方法,可以选择任意一者。

[0129] (i)先将甲基丙烯酸类树脂(A)和丙烯酸类多层聚合物(B)混合、再向(A)+(B)的混合物中混合丙烯酸类嵌段共聚物(C)的两阶段混合方法;

[0130] (ii)先将甲基丙烯酸类树脂(A)和丙烯酸类嵌段共聚物(C)混合、再向(A)+(C)的混合物中混合丙烯酸类多层聚合物(B)的两阶段混合方法;

[0131] (iii)先将丙烯酸类多层聚合物(B)和丙烯酸类嵌段共聚物(C)混合、再向(B)+(C)的混合物中混合甲基丙烯酸类树脂(A)的两阶段混合方法;

[0132] (iv)将甲基丙烯酸类树脂(A)、丙烯酸类多层聚合物(B)与丙烯酸类嵌段共聚物(C)通过一个阶段混合的方法。

[0133] 作为混炼方法,可以通过使用班伯里混合机、加压捏合机、プラベンダープラスト

グラフ等间歇式混炼机、单螺杆、双螺杆、多螺杆挤出机等连续式混炼机进行混炼等公知方法来进行。另外，也可以是对先通过上述方法制作高浓度的母粒后进行稀释的产物进行熔融混炼的方法。从生产率的观点出发，优选单螺杆方式或双螺杆方式。特别是单螺杆式挤出机由于对树脂组合物的剪切能量小而优选。

[0134] (橡胶含量)

[0135] 本发明中，丙烯酸类多层聚合物(B)的橡胶成分层(b1)与丙烯酸类嵌段共聚物(C)的丙烯酸类聚合物嵌段(c2)的合计量为5～60质量％，优选为6～50质量％，更优选为7～30质量％。橡胶成分层(b1)与丙烯酸类聚合物嵌段(c2)的合计量小于5质量％时，冲击强度变差，超过60质量％时，刚性变差。

[0136] (c2橡胶比率)

[0137] 本发明中，丙烯酸类聚合物嵌段(c2)含量相对于(b1)和(c2)的合计橡胶含量的比率为5～90质量％的范围，优选为10～85质量％的范围，更优选为15～80质量％的范围。通过使该丙烯酸类聚合物嵌段(c2)含量相对于橡胶含量的比率在5～90质量％的范围内，多层结构聚合物粒子与嵌段共聚物的协同效应发挥作用，冲击强度优良。

[0138] (任选成分)

[0139] 除了甲基丙烯酸类树脂(A)、丙烯酸类多层聚合物(B)、丙烯酸类嵌段共聚物(C)以外，可以在不损害本发明的效果的范围内根据需要含有其它聚合物。作为其它聚合物，可列举:聚乙烯、聚丙烯、聚1-丁烯、聚4-甲基-1-戊烯和聚降冰片烯等烯烃类树脂;乙烯类离聚物;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树脂等苯乙烯类树脂;甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物;聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯等酯类树脂;尼龙6、尼龙66和聚酰胺弹性体等酰胺类树脂;聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚砜、聚苯醚、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物、聚缩醛和苯氧基类树脂等其它热塑性树脂;酚醛类树脂、三聚氰胺类树脂、有机硅类树脂和环氧类树脂等热固化性树脂;聚氨酯;改性聚苯醚;有机硅改性树脂;丙烯酸类橡胶、硅橡胶;SEPS、SEBS和SIS等苯乙烯类热塑性弹性体;IR、EPR和EPDM等烯烃类橡胶等。其它聚合物可以使用一种或两种以上。

[0140] 本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体可以根据需要含有各种添加剂。作为添加剂，可列举抗氧化剂、抗热劣化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、润滑剂、脱模剂、高分子加工助剂、防静电剂、阻燃剂、染料/颜料、消光剂、防胶着剂、耐冲击性改性剂和荧光体等。这些添加剂的含量可以在不损害本发明效果的范围内适当设定，相对于供于熔融挤出成型的热塑性树脂组合物100质量份，例如抗氧化剂的含量优选设为0.01～1质量份，紫外线吸收剂的含量优选设为0.01～3质量份，光稳定剂的含量优选设为0.01～3质量份，润滑剂的含量优选设为0.01～3质量份，染料/颜料的含量优选设为0.01～3质量份，消光剂的含量优选设为0.1～20质量，防胶着剂优选设为0.001～1质量份。也可以以0.01～3质量份的范围添加其它添加剂。

[0141] 抗氧化剂是具有防止在氧存在下由其单体引起的树脂的氧化劣化的效果的物质。可列举例如磷类抗氧化剂、酚类抗氧化剂、硫类抗氧化剂和胺类抗氧化剂等。其中，从防止由着色引起的光学特性劣化的效果的观点出发，优选磷类抗氧化剂和酚类抗氧化剂，更优选单独使用酚类抗氧化剂或者组合使用磷类抗氧化剂与酚类抗氧化剂。在组合使用磷类抗

氧化剂与酚类抗氧化剂的情况下,优选以质量比0.2/1～2/1使用磷类抗氧化剂/酚类抗氧化剂,更优选以0.5/1～1/1使用磷类抗氧化剂/酚类抗氧化剂。

[0142] 作为磷类抗氧化剂,优选2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯(株式会社ADEKA制“アデカスタブHP-10”)、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(BASF JAPAN株式会社制“IRGAFOS168”)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(株式会社ADEKA公司制“アデカスタブPEP-36”)等。

[0143] 作为酚类抗氧化剂,优选季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](BASF JAPAN株式会社制“IRGANOX1010”和3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(BASF JAPAN株式会社制“IRGANOX1076”)等。

[0144] 作为硫类抗氧化剂,优选3,3’-硫代二丙酸二月桂酯、3,3’-硫代二丙酸二硬脂酯、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)等。

[0145] 作为胺类抗氧化剂,优选辛基化二苯基胺等。

[0146] 作为抗热劣化剂,为能够通过捕捉在实质上无氧的条件下暴露于高温时产生的聚合物自由基、从而防止树脂的热劣化的物质。作为抗热劣化剂,优选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(住友化学株式会社制“スミライザーGM”)和2,4-二叔戊基-6-(3’,5’-二叔戊基-2’-羟基-α-甲基苄基)苯基丙烯酸酯(住友化学株式会社制“スミライザーGS”)等。

[0147] 紫外线吸收剂是具有紫外线吸收能力、并且可以说主要具有将光能转换为热能的功能的化合物。作为紫外线吸收剂,可列举二苯甲酮类、苯并三唑类、三嗪类、苯甲酸酯类、水杨酸酯类、氰基丙烯酸酯类、草酰苯胺类、丙二酸酯类和甲脒类等。其中,优选苯并三唑类和三嗪类。紫外线吸收剂可以使用一种或两种以上。

[0148] 苯并三唑类由于抑制因被紫外线照射所致的着色等光学特性降低的效果高,因此适合于用于光学用途的情况。作为苯并三唑类,优选4-甲基-2-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚(城北化学工业株式会社制“商品名JF-77”)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚(BASF JAPAN株式会社制“商品名TINUVIN329”)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚(BASF JAPAN株式会社制“商品名TINUVIN234”)和2,2’-亚甲基双[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-叔辛基苯酚](株式会社ADEKA制“アデカスタブLA-31”)等。

[0149] 另外,在想要有效地吸收波长380nm附近的波长的情况下,优选使用三嗪类的紫外线吸收剂。作为这样的紫外线吸收剂,可列举2,4,6-三(2-羟基-4-己氧基-3-甲基苯基)-1,3,5-三嗪(株式会社ADEKA社制“アデカスタブLA-F70”)和作为其类似物的羟苯基三嗪类紫外线吸收剂(BASF JAPAN株式会社制“TINUVIN477”和“TINUVIN460”)等。

[0150] 光稳定剂是可以说主要具有捕获由光致氧化所生成的自由基的功能的化合物。作为适合的光稳定剂,可列举具有2,2,6,6-四烷基哌啶骨架的化合物等受阻胺类。可列举例如双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(株式会社ADEKA社制“アデカスタブLA-77Y”)等。

[0151] 润滑剂是可以说具有调整树脂和金属表面的光滑性、通过防止聚集或粘附来改善脱模性和加工性等效果的化合物。可列举例如高级醇、烃、脂肪酸、脂肪酸金属盐、脂肪族酰胺和脂肪酸酯等。其中,从与甲基丙烯酸类树脂组合物的融和性的观点出发,优选碳原子数12～18的脂肪族一元醇和脂肪族酰胺,更优选脂肪族酰胺。脂肪族酰胺被分类为饱和脂肪

族酰胺和不饱和脂肪族酰胺,由于期待由防止粘附带来的滑移效果,因此更优选不饱和脂肪族酰胺。作为不饱和脂肪族酰胺,可列举N,N'-亚乙基双油酸酰胺(日本化成株式会社制“スリパックスO”)和N,N'-二油烯基己二酸酰胺(日本化成株式会社制“スリパックスZOA”)等。

[0152] 作为脱模剂,可以列举:鲸蜡醇、硬脂醇等高级醇类;硬脂酸单甘油酯、硬脂酸二甘油酯等高级脂肪酸甘油酯等。本发明中,作为脱模剂,优选组合使用高级醇类与脂肪酸甘油单酯。在组合使用高级醇类与脂肪酸甘油单酯的情况下,其比例没有特别限制,高级醇类的使用量:脂肪酸甘油单酯的使用量以质量比计优选为2.5:1~3.5:1,更优选为2.8:1~3.2:1。

[0153] 高分子加工助剂是在将甲基丙烯酸类树脂组合物成型时对厚度精度和薄膜化发挥效果的化合物。高分子加工助剂是通常可通过乳液聚合法制造的、具有0.05~0.5μm粒径的聚合物粒子。

[0154] 作为防静电剂,可列举: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、鲸蜡基磺酸钾、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、二庚基磺酸锂等烷基磺酸盐等。

[0155] 作为阻燃剂,可列举:氢氧化镁、氢氧化铝、水合硅酸铝、水和硅酸镁、水滑石等具有羟基或结晶水的金属水合物;聚磷酸胺、磷酸酯等磷酸化合物;硅化合物等,优选磷酸三甲酯、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、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸二甲基乙酯、磷酸甲基二丁基酯、磷酸乙基二丙酯、磷酸羟苯基二苯酯等磷酸酯类阻燃剂。

[0156] 作为染料/颜料,可列举:对位红、火焰红(fire red)、吡唑啉酮红、硫靛红、茜红等红色有机颜料;作为,花青蓝、阴丹士林蓝等蓝色有机颜料;花青绿、萘酚绿等绿色有机颜料,这些可以使用一种或两种以上。

[0157] 作为消光剂,可列举玻璃微粒、聚硅氧烷类交联微粒、交联聚合物微粒、云母、滑石、碳酸钙、硫酸钡等。

[0158] 作为防胶着剂,可列举:硬脂酸、棕榈酸等脂肪酸;硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸镁、棕榈酸钾、棕榈酸钠等脂肪酸金属盐;聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、褐煤酸类蜡等蜡类;低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯等低分子量聚烯烃;丙烯酸类树脂粉末;二甲基聚硅氧烷等聚有机硅氧烷;十八烷基胺;磷酸烷基酯;脂肪酸酯;亚乙基双硬脂酰胺等酰胺类树脂粉末;四氟化乙烯树脂等氟树脂粉末;二硫化钼粉末;有机硅树脂粉末;硅橡胶粉末;二氧化硅等。

[0159] 作为耐冲击性改性剂,可列举:包含二烯类橡胶作为核层成分的核壳型改性剂;包含多种橡胶粒子的改性剂等。

[0160] 作为荧光体,可列举荧光颜料、荧光染料、荧光白色染料、荧光增白剂、荧光漂白剂等。

[0161] 甲基丙烯酸类树脂组合物中含有其它聚合物和/或添加剂的情况下,既可以在甲基丙烯酸类树脂(A)和/或丙烯酸类多层聚合物(B)和/或丙烯酸类嵌段共聚物(C)进行聚合时添加,也可以在混合甲基丙烯酸类树脂(A)和/或丙烯酸类多层聚合物(B)和/或丙烯酸类嵌段共聚物(C)时添加,还可以在混合甲基丙烯酸类树脂(A)和/或丙烯酸类多层聚合物(B)

和/或丙烯酸类嵌段共聚物(C)后添加。

[0162] 本发明的成型体可通过在控制丙烯酸类嵌段聚合物(C)的分散相的基础上通过熔融挤出法进行成型。成型体作为膜也是有用的,例如利用通常作为熔融挤出法的吹胀法和T型模头挤出法、或压延法、以及溶液流延法等良好地进行加工。另外,根据需要使膜两面同时接触辊或金属带、特别是同时接触已加热到玻璃化转变温度以上的温度的辊或金属带,由此还能够得到表面性更优良的膜。另外,根据目的,还能够通过膜的层叠成型、二轴拉伸实现膜的改性。其中,特别优选T型模头挤出法。膜的厚度优选为20～200μm,更优选为30～100μm。

[0163] 为了使丙烯酸类嵌段聚合物分散成柱状相,在T型模头挤出法中,模头的唇部开度(Dr)与成型体的厚度(Dt)的比Dr/Dt优选为1≤Dr/Dt≤20的范围,更优选为3≤Dr/Dt≤10的范围。若Dr/Dt小于1,则成为丙烯酸类嵌段聚合物的分散粒径大的球状相,施加应力时发生白化。另一方面,若Dr/Dt超过20,则成为长径大的柱状相,施加应力时发生白化,各向异性变大。

[0164] 使用T型模头制造时,模头吐出时施加的剪切速度优选为200～650/s的范围,更优选为300～550/s的范围。若剪切速度小于200/s,则施加于嵌段共聚物的剪切小,分散粒径变大,发生白化。另一方面,若剪切速度超过650/s,则对嵌段共聚物施加强剪切,分散粒径变为1nm以下,成型体的弯曲性无法表现。

[0165] 本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体、特别是膜可以层叠于金属、塑料等而使用。作为层叠方法,可列举:在钢板等金属板上涂布粘接剂后,将膜放置在金属板上并干燥贴合的湿式层压、干式层压、挤出层压、热熔层压等。

[0166] 作为将膜层叠于塑料部件的方法,可列举:将膜配置在模具内并通过注射成型填充树脂的膜嵌件成型;层压-注射-挤压成型;将膜预成型后配置在模具内并通过注射成型填充树脂的模内膜注塑成型等。

[0167] 本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出膜可以进一步层叠功能层或热塑性树脂膜而制成层叠膜。

[0168] 本发明的成型体为甲基丙烯酸类熔融挤出膜的情况下,可以将甲基丙烯酸类熔融挤出膜和功能层层叠而制成层叠膜。功能层可以形成于膜的单面或两面。作为功能层,可列举硬涂层、防眩层、防反射层、防静电层等,可以包含这些中的至少1层。

[0169] 作为本发明的成型体的甲基丙烯酸类熔融挤出膜为将功能层和膜层叠而成的层叠膜的情况下,功能层的厚度优选为0.1～20μm,更优选为1～10μm,层叠膜的厚度优选为20～220μm,更优选为30～110μm。

[0170] 本发明的成型体为甲基丙烯酸类熔融挤出膜的情况下,可以将甲基丙烯酸类熔融挤出膜和热塑性树脂膜层叠而制成层叠膜。热塑性树脂膜可以形成于甲基丙烯酸类熔融挤出膜的单面或两面。作为热塑性树脂膜的热塑性树脂,可列举例如:聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯等)、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、甲基丙烯酸类树脂、尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯等各种热塑性树脂、以及具有多种构成这些热塑性树脂的单体单元的共聚物等。热塑性树脂膜中,可以仅包含一种热塑性树脂,也可以包含两种以上。

[0171] 在包含本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出膜和热塑性树脂膜的层叠膜的情况下,热塑性树脂膜的厚度优选为20～200μm,更优选为30～100μm,甲基丙烯酸类熔融挤出膜的厚

度优选为5～100μm,更优选为10～15μm。

[0172] 本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体可以用于各种用途的构件。作为具体的用途,可列举例如用于下述部件的表面材料等,所述部件为:广告塔、立式招牌、悬挑招牌、楣窗招牌、屋顶招牌等招牌部件或标识贴膜;橱窗、隔板、店铺展示等展示部件;荧光灯罩、情调照明罩、灯罩、流明天花板、光壁、枝形吊灯等照明部件;家具、悬饰、镜子等室内部件;门、圆屋顶、安全窗玻璃、隔墙、楼梯裙板、阳台裙板、休闲用建筑物的屋顶等建筑用部件;飞机挡风板、飞行员用遮阳板、摩托车挡风板、汽艇挡风板、公共汽车用遮光板、汽车用侧遮阳板、后遮阳板、前翼、头灯罩、天窗、窗玻璃、汽车内饰构件、减震器等汽车外饰构件等运输器相关部件;声成像用标牌、立体声罩、电视保护罩、自动售货机、手机、电脑等电子设备部件;保育器、X光机部件等医疗设备部件;机械罩、测量仪罩、实验装置、规尺、刻度盘、观察窗等设备相关部件;液晶保护板、导光板、导光膜、菲涅尔透镜、双凸透镜、各种显示器的前面板、漫射板等光学相关部件;路标、导航板、弯道凸面镜、隔音壁等交通相关部件;以及,温室、大型水槽、箱水槽、浴室构件、时钟面板、浴盆、卫生间、桌垫、游戏部件、玩具、焊接时的面部保护用面罩、太阳能电池的背板、柔性太阳能电池用前面板;电脑、手机、家具、自动售货机、浴室构件等。

[0173] 另一方面,作为本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体、特别是膜的层压层叠品,可以用于汽车内外饰材料、日用杂货、壁纸、替代涂装的用途、家具、电气设备的壳体、传真机等OA设备的壳体、壳体、电气或电子装置的部件、浴室设备等。

[0174] 如以上说明那样,本发明的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体包含甲基丙烯酸类树脂(A)、丙烯酸类多层聚合物(B)和丙烯酸类嵌段共聚物(C)且将丙烯酸类嵌段聚合物控制为特定的分散相,由此,能够提供透明性、表面平滑性、耐弯曲白化性、铅笔硬度、弯曲性优良的适合于装饰用途、建筑材料用途的甲基丙烯酸类成型体和膜。

[0175] 实施例

[0176] 接着示出实施例和比较例对本发明的效果进行说明。需要说明的是,本发明不受以下实施例任何没有限定。另外,在以下的记载中,只要没有特别声明则“份”表示“质量份”、“%”表示“质量%”。

[0177] 作为膜的甲基丙烯酸类熔融挤出成型体的评价通过以下方法来进行。

[0178] [形貌观察]

[0179] 使用后述的实施例和比较例所制作的膜(厚75μm),利用超薄切片机(日本电子株式会社制Leica EM UC7rt)以50nm厚度制作与挤出方向平行的面的截面切片。将制作的切片用10％磷钨酸水溶液染色,用STEM(日本电子株式会社制主体:JSM-7600F、检测器:SM-74240RTED)观察染色部的形状(丙烯酸类多层聚合物(B)中的橡胶成分层(b1)的平均粒径(de)和丙烯酸类嵌段共聚物(C)中的丙烯酸类聚合物嵌段(c2)的形貌)。

[0180] (分散成球状相)

[0181] 在丙烯酸类嵌段共聚物呈球状(sphere)分散的情况下,观察到嵌段共聚物和丙烯酸类多层聚合物分别被染色的、粒径不同的两种球状染色部。对于两种球状染色部,分别测定30个染色部的平均粒径,将平均粒径小的成分作为嵌段共聚物的直径(图1)。

[0182] (分散成柱状相)

[0183] 在丙烯酸类嵌段共聚物呈柱状(cylinder)分散的情况下,将分散成柱状的染色部

作为嵌段共聚物,对于30个所述染色部测定长径、短径,将平均值设为长径、短径(图2)。

[0184] (丙酮不溶成分)

[0185] 将2g制成的膜(厚75μm)(分离前质量)放入50mL丙酮中,在常温下搅拌24小时。对于得到的全部液体,用离心分离机(日立工机株式会社制、CR20GIII)在转速20000rpm、温度0℃、180分钟的条件下进行离心分离。分别收集上清液和沉淀物,分别在50℃下真空干燥8小时,得到丙酮可溶成分和丙酮不溶成分。测定所得到的沉淀物的质量,基于下式求出丙酮不溶成分的比例。

[0186] 丙酮不溶成分(%)=〔(沉淀物质量)/(分离前质量)〕×100

[0187] (雾度)

[0188] 将树脂膜(厚75μm)切成50mm×50mm作为试验片,基于JIS K7105在23℃下测定雾度,按照以下基准进行评价。

[0189] ○:0.5%以下

[0190] Δ:0.5%~1.0%

[0191] ×:1.0%以上

[0192] 〔加热前后的Δ雾度〕

[0193] 将树脂膜(厚75μm)切成100mm×100mm作为试验片,在设定为100℃的烘箱中加热30分钟。对于刚加热后的样品测定雾度,计算与加热前的雾度值的差,作为Δ雾度,按照以下基准进行评价。

[0194] ○:0.5%以下

[0195] Δ:超过0.5%且小于1.0%

[0196] ×:1.0%以上

[0197] 〔膜的铅笔硬度〕

[0198] 将树脂膜(75μm)切成10cm×10cm作为试验片,基于JIS K5600-5-4测定铅笔硬度,按照以下基准进行评价。

[0199] ○:2B以上

[0200] ×:3B以下

[0201] (耐应力白化性)

[0202] 将厚75μm的膜在常温(23℃)下弯折90°,确认弯折部分有无白化。

[0203] ○:无白化

[0204] ×:有白化

[0205] (MIT弯曲性)

[0206] 从厚75μm的膜的中心部采集试验片,通过基于ISO 5626(JIS P8115(2001))的方法在垂直于膜的行进方向的方向上测定弯折的次数,按照以下基准进行评价。

[0207] ◎:60次以上

[0208] ○:30次以上

[0209] ×:少于30次

[0210] 〔成型性(250%拉伸性)〕

[0211] 将树脂成型体(厚75μm的膜)切成20cm×30cm,对其单面实施电晕放电处理,接着通过真空蒸镀法蒸镀铝,得到层叠膜。铝层的厚度为30nm。将该层叠膜切成100mm×100mm作

为试验片,设置于双轴拉伸双折射测定装置(ヤト一公司制、SDR-563K),在温度145℃、拉伸速度3600%/分钟且拉伸倍率250%的条件下进行拉伸。在所述方法中对5片试验片进行拉伸,如下述那样进行评价。

[0212] ○:1片也没有发生断裂。

[0213] Δ:1片或2片发生了断裂。

[0214] ×:3片以上发生了断裂。

[0215] 〔成型后的外观(蒸镀性)〕

[0216] 将上述所得到的层叠膜放置在白纸(FUJI Xerox公司制、C2r)上,在荧光灯下(200勒克斯)通过目视对非蒸镀面的镜面光泽性进行外观评价。

[0217] ○:有镜面光泽(无白化)

[0218] Δ:稍有镜面光泽(无白化)

[0219] ×:无镜面光泽(有白化)

[0220] 〔橡胶成分层(b1)的平均粒径〕

[0221] 使用后述的实施例和比较例所制作的膜(厚75μm),利用超薄切片机(日本电子株式会社制Leica EM UC7rt)以50nm厚度制作与挤出方向平行的面的截面切片。将制作的切片用10%磷钨酸水溶液进行电子染色,用电子显微镜(日本电子株式会社制主体:JSM-7600F、检测器:SM-74240RTED)观察染色部的形状(形貌)。对于所观测到的球状染色部,分别测定30个染色部的平均粒径,作为橡胶成分层(b1)的平均粒径。

[0222] (制造例1)丙烯酸类多层聚合物(B-1)

[0223] 向具备搅拌机、温度计、氮气导入管、单体导入管和回流冷凝器的反应器内加入去离子水150质量份、聚氧乙烯三癸基醚乙酸钠0.10质量份和碳酸钠0.05质量份,将容器内用氮气充分置换而达到实质上无氧的状态后,将内温设为80℃。向其中投入过硫酸钾0.01质量份并搅拌5分钟。之后用50分钟连续滴加由质量比93.9/6.1/0.2的甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸烯丙酯构成的混合物10质量份。滴加结束后反应约30分钟,直至聚合率达到98%以上。

[0224] 接着,向该反应器中投入过硫酸钾0.05质量份并搅拌5分钟。之后用90分钟连续滴加由质量比82.2/17.8/4.0的丙烯酸正丁酯、苯乙烯和甲基丙烯酸烯丙酯构成的混合物50质量份。滴加结束后反应约60分钟直至聚合率达到98%以上。

[0225] 接着,向该反应器中投入过硫酸钾0.04质量份并搅拌5分钟。之后用30分钟连续滴加由质量比94.0/6.0/0.3的甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯和正辛基硫醇构成的混合物40质量份。滴加结束后反应约60分钟直至聚合率达到98%以上。得到包含体积平均粒径110nm的多层粒子(B-1)的胶乳。橡胶成分层(b-1)的平均粒径为80nm。

[0226] (制造例2)丙烯酸类多层聚合物(B-2)

[0227] 向具备搅拌机、温度计、氮气导入管、单体导入管和回流冷凝器的反应器内加入去离子水150质量份、聚氧乙烯三癸基醚乙酸钠0.03质量份和碳酸钠0.05质量份,将容器内用氮气充分置换而达到实质上无氧的状态后,将内温设为80℃。向其中投入过硫酸钾0.01质量份并搅拌5分钟。之后用50分钟连续滴加由质量比93.9/6.1/0.2的甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸烯丙酯构成的混合物10质量份。滴加结束后反应约30分钟,直至聚合率达到98%以上。

[0228] 接着,向该反应器中投入过硫酸钾0.05质量份并搅拌5分钟。之后用90分钟连续滴加由质量比82.2/17.8/4.0的丙烯酸正丁酯、苯乙烯和甲基丙烯酸烯丙酯构成的混合物50质量份。滴加结束后反应约60分钟,直至聚合率达到98%以上。

[0229] 接着,向该反应器中投入过硫酸钾0.04质量份并搅拌5分钟。之后用30分钟连续滴加由质量比94.0/6.0/0.3的甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯和正辛基硫醇构成的混合物40质量份。滴加结束后反应约60分钟,直至聚合率达到98%以上。得到包含体积平均粒径220nm的多层结构聚合物粒子(B-2)的胶乳。橡胶成分层(b-1)的平均粒径为200nm。

[0230] (制造例3)甲基丙烯酸类树脂(A-1)

[0231] 甲基丙烯酸类树脂(A-1):按照常规方法制造由甲基丙烯酸甲酯(MMA)单元(含量99.3质量%)和丙烯酸甲酯(MA)单元(含量0.7质量%)构成、Mw=84000、Mw/Mn=2.1的甲基丙烯酸类共聚物。

[0232] (制造例4)甲基丙烯酸类树脂(A-2)

[0233] 甲基丙烯酸类树脂(A-2):按照常规方法制造由甲基丙烯酸甲酯(MMA)单元(含量93.6质量%)和丙烯酸甲酯(MA)单元(6.4质量%)构成、Mw=120000、Mw/Mn=2.1的甲基丙烯酸类共聚物。

[0234] (制造例5)嵌段共聚物(C-1)

[0235] 嵌段共聚物(C-1):按照常规方法制造由[甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合物嵌段(c1)]-[丙烯酸正丁酯(BA)/丙烯酸苄酯(BzA)共聚物嵌段(c2)]构成、重均分子量(Mw)为120000、聚合物嵌段的质量比(c1):(c2)为50:50、各单体的质量比(MMA:BA)=(50:50)的二嵌段共聚物。

[0236] (制造例6)嵌段共聚物(C-2)

[0237] 嵌段共聚物(C-2):由[甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合物嵌段(c1)]-[丙烯酸正丁酯(BA)聚合物嵌段(c2)]-[甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合物嵌段(c1)]构成、重均分子量(Mw)为70000、聚合物嵌段的质量比(b1):(b2):(b1)为14.3:50.0:35.7、各单体的质量比(MMA:BA)=(50:50)的三嵌段共聚物。

[0238] (制造例7)嵌段共聚物(C-3)

[0239] 嵌段共聚物(C-3):由[甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合物嵌段(c1)]-[丙烯酸正丁酯(BA)聚合物嵌段(c2)]-[甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合物嵌段(c1)]构成、重均分子量(Mw)为65000、聚合物嵌段的质量比(c1):(c2):(c1)为15:70:15、各单体的质量比(MMA:BA)=(30:70)的三嵌段共聚物。

[0240] (制造例8)嵌段共聚物(C-4)

[0241] 嵌段共聚物(C-4):由[甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合物嵌段(c1)]-[丙烯酸正丁酯(BA)聚合物嵌段(c2)]-[甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合物嵌段(c1)]构成、重均分子量(Mw)为120000、聚合物嵌段的质量比(c1):(c2):(c1)为8.5:83:8.5、各单体的质量比(MMA:BA)=(17:83)的三嵌段共聚物。

[0242] (实施例1)

[0243] 将丙烯酸类多层聚合物(B-1)的料粒47份、甲基丙烯酸类树脂(A-1)(来自MMA的结构单元100%、重均分子量8.0万)50份、丙烯酸类嵌段共聚物(C-1)的料粒3份用双螺杆挤出机混炼,使用造粒机进行料粒化,得到热塑性树脂(R1)。

[0244] 使用螺杆直径50mm的单螺杆排气挤出机和宽500mm且唇部开度0.5mm的T型模头，在吐出速度40kg/h和树脂温度260℃下将热塑性树脂(R1)熔融挤出，得到膜状的熔融物。剪切速度为480/s。接着将该熔融物用由温度调整为85℃的镜面精加工金属弹性辊和温度调整为90℃的镜面精加工金属刚体辊构成的间隔50μm的第1夹持辊以线压30kg/cm进行夹持加压，接着用由温度调整为90℃的镜面精加工金属刚体辊和温度调整为85℃的镜面精加工金属刚体辊构成的间隔50μm的第2夹持辊以线压30kg/cm进行夹持加压，得到厚度75μm的单层的树脂膜(1)(丙酮不溶成分28％)。

[0245] 对于得到的树脂膜(1)，利用上述测定方法确认嵌段共聚物的形貌，结果是球状分散，直径20nm。对于该膜进行各种评价。将评价结果示于表1。树脂膜(1)的透明性、表面硬度、耐应力白化性和弯曲性优良。

[0246] (实施例2)

[0247] 使用C-2作为丙烯酸类嵌段共聚物，除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(2)(丙酮不溶成分28％)。对于得到的树脂膜(2)，利用上述测定方法确认嵌段共聚物的形貌，结果是呈柱状分散，短径20nm、长径100nm。将评价结果示于表1。树脂膜(2)的透明性、表面硬度、耐应力白化性和弯曲性优良。

[0248] (实施例3)

[0249] 将丙烯酸类多层聚合物(B-1)变更为49份，将丙烯酸类嵌段共聚物变更为C-3 1份，除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(3)(丙酮不溶成分29％)。对于得到的树脂膜(3)，利用上述测定方法确认嵌段共聚物的形貌，结果是呈柱状分散，短径20nm、长径100nm。将评价结果示于表1。树脂膜(3)的透明性、表面硬度、耐应力白化性和弯曲性优良。

[0250] (实施例4)

[0251] 将丙烯酸类多层聚合物(B-1)变更为65份，将甲基丙烯酸类树脂(A-1)变更为30份，将丙烯酸类嵌段共聚物(C-2)变更为5份，除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(4)(丙酮不溶成分39％)。对于得到的树脂膜(4)，利用上述测定方法确认嵌段共聚物的形貌，结果是呈柱状分散，短径20nm、长径200nm。将评价结果示于表1。树脂膜(4)的透明性、表面硬度、耐应力白化性优良，弯曲性特别优良。

[0252] (实施例5)

[0253] 将丙烯酸类多层聚合物(B-1)变更为60份，将甲基丙烯酸类树脂(A-1)变更为30份，将丙烯酸类嵌段共聚物(C-1)变更为10份，除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(5)(丙酮不溶成分36％)。对于得到的树脂膜(5)，利用上述测定方法确认嵌段共聚物的形貌，结果是呈柱状分散，短径20nm、长径300nm。将评价结果示于表1。树脂膜(5)的透明性、表面硬度、耐应力白化性优良，弯曲性特别优良。

[0254] (实施例6)

[0255] 将甲基丙烯酸类树脂(A-2)变更为50份，将丙烯酸类嵌段共聚物(C-2)变更为3份，除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(6)(丙酮不溶成分28％)。对于得到的树脂膜(6)，利用上述测定方法确认嵌段共聚物的形貌，结果是呈柱状分散，短径20nm、长径200nm。将评价结果示于表1。树脂膜(6)的透明性、表面硬度、耐应力白化性优良，弯曲性特别优良。

[0256] (实施例7)

[0257] 将丙烯酸类多层聚合物(B-1)变更为40份,将丙烯酸类多层聚合物(B-2)变更为5份,将丙烯酸类嵌段共聚物(C-2)变更为5份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(7)(丙酮不溶成分27%)。对于得到的树脂膜(7),利用上述测定方法确认嵌段共聚物的形貌,结果是呈柱状分散,短径20nm、长径200nm。将评价结果示于表1。树脂膜(7)的透明性差,但是铅笔硬度、耐应力白化性优良,弯曲性特别优良。

[0258] (比较例1)

[0259] 将甲基丙烯酸类树脂(A-2)变更为50份,将丙烯酸类嵌段共聚物(C-3)变更为5份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(8)(丙酮不溶成分28%)。对于得到的树脂膜(8),利用上述测定方法确认嵌段共聚物的形貌,结果是呈柱状分散,短径30nm、长径1000nm以上。将评价结果示于表1。树脂膜(8)的嵌段共聚物的分散粒径大,弯折时发生白化。

[0260] (比较例2)

[0261] 将丙烯酸类多层聚合物(B-1)变更为37份,将丙烯酸类嵌段共聚物(C-2)变更为10份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(9)(丙酮不溶成分22%)。对于得到的树脂膜(9),利用上述测定方法确认嵌段共聚物的形貌,结果是呈柱状分散,短径40nm、长径600nm。将评价结果示于表1。树脂膜(9)的嵌段共聚物的分散粒径大,弯折时发生白化。

[0262] (比较例3)

[0263] 将丙烯酸类多层聚合物(B-1)变更为40份,变更为丙烯酸类多层聚合物(B-2)10份来代替丙烯酸类嵌段共聚物,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(10)(丙酮不溶成分37%)。将评价结果示于表1。树脂膜(10)由于添加大粒径的多层聚合物的影响,透明性变差。

[0264] (比较例4)

[0265] 将丙烯酸类多层聚合物(B-1)变更为50份,将丙烯酸类嵌段共聚物变更为0份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(11)(丙酮不溶成分30%)。将评价结果示于表1。树脂膜(11)由于不含嵌段共聚物,因而弯曲性差,可预料到加工时容易破裂。

[0266] (比较例5)

[0267] 将丙烯酸类多层聚合物(B-1)变更为90份,将甲基丙烯酸类树脂(A-1)变更为10份,将丙烯酸类嵌段共聚物变更为0份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(12)(丙酮不溶成分54%)。将评价结果示于表1。树脂膜(12)由于多层聚合物的含量多,因而弯曲性优良,但是表面硬度变差。

[0268] (比较例6)

[0269] 将唇部开度设为1.5mm,除此以外通过与实施例5相同的方法得到厚75μm的树脂膜(13)(丙酮不溶成分36%)。对于得到的树脂膜(13),利用上述测定方法确认嵌段共聚物的形貌,结果是呈球状分散,直径200nm。将评价结果示于表1。树脂膜(13)的嵌段共聚物的分散粒径大,弯折时发生白化。

[0270] (实施例8)

[0271] 变更为多层结构聚合物粒子(B-1)的料粒48份、甲基丙烯酸类树脂(A-1)的料粒50份、嵌段共聚物(C-2)的料粒2份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(14)(丙酮不溶成分28.8质量%)。将评价结果示于表1。树脂膜(14)的透明性、表面硬度、成型性和

蒸镀性优良。

[0272] (实施例9)

[0273] 变更为多层结构聚合物粒子(B-1)的料粒66份、甲基丙烯酸类树脂(A-2)的料粒30份、嵌段共聚物(C-2)的料粒4份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(15)(丙酮不溶成分39.6质量%)。将评价结果示于表1。树脂膜(15)的透明性、表面硬度、成型性和蒸镀性优良。

[0274] (实施例10)

[0275] 变更为多层结构聚合物粒子(B-1)的料粒45份、甲基丙烯酸类树脂(A-2)的料粒52份、丙烯酸类嵌段共聚物(C-3)的料粒3份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(16)(丙酮不溶成分27.0质量%)。将评价结果示于表1。树脂膜(16)的透明性、表面硬度、成型性和蒸镀性优良。

[0276] (实施例11)

[0277] 变更为多层结构聚合物粒子(B-1)的料粒30份、甲基丙烯酸类树脂(A-1)的料粒66份、嵌段共聚物(C-2)的料粒4份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(17)(丙酮不溶成分16.8质量%)。将评价结果示于表1。树脂膜(17)的透明性、表面硬度、成型性和蒸镀性优良。

[0278] (实施例12)

[0279] 变更为多层结构聚合物粒子(B-1)的料粒45份、甲基丙烯酸类树脂(A-2)的料粒51份、丙烯酸类嵌段共聚物(C-4)的料粒4份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(18)(丙酮不溶成分27.0质量%)。将评价结果示于表1。树脂膜(18)的雾度稍差,但是表面硬度、成型性和蒸镀性优良。

[0280] (比较例7)

[0281] 变更为多层结构聚合物粒子(B-2)的料粒36份、甲基丙烯酸类树脂(A-2)的料粒59份、嵌段共聚物(C-2)的料粒5份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(19)(丙酮不溶成分23.8量%)。将评价结果示于表1。树脂膜(19)在加热后可见雾度的上升,蒸镀、成型后的外观可见白浊。

[0282] (比较例8)

[0283] 变更为多层结构聚合物粒子(B-1)的料粒80份、甲基丙烯酸类树脂(A-2)的料粒20份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(20)(丙酮不溶成分48.0质量%)。将评价结果示于表1。树脂膜(20)的铅笔硬度低,成型后的外观可见白浊。

[0284] (比较例9)

[0285] 变更为甲基丙烯酸类树脂(A-1)的料粒85份、嵌段共聚物(C-2)的料粒15份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(21)(丙酮不溶成分0质量%)。将评价结果示于表1。树脂膜(21)非常脆,成型时发生了破裂。

[0286] (比较例10)

[0287] 变更为多层结构聚合物粒子(B-1)的料粒30份、甲基丙烯酸类树脂(A-1)的料粒20份、嵌段共聚物(C-2)的料粒50份,除此以外通过与实施例1相同的方法得到树脂膜(22)(丙酮不溶成分18.0质量%)。将评价结果示于表1。树脂膜(22)的铅笔硬度下降。

[0288] [表1]

[0289] 表1

[0290]

		Mw	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
甲基丙烯酸类树脂	A-1	90000	50	50	50	30	30		50
	A-2	120000						50	
		橡胶层粒径							
丙烯酸类多层聚合物	B-1	80nm	47	47	49	65	60	47	40
	B-2	200nm							5
丙酮不溶成分			28.2	28.2	29.4	39	36	28.2	27.3
		丙烯酸酯成分							
丙烯酸类嵌段共聚物	C-1	50%	3				10		
	C-2	50%		3		5		3	5
	C-3	70%			1				
形貌			球状	柱状	柱状	柱状	柱状	柱状	柱状
(直径/长径)			20nm	100nm	100nm	200nm	300nm	200nm	200nm

雾度		○	○	○	○	○	○	△
加热前后的Δ雾度		○	○	○	○	○	○	○
耐应力白化		○	○	○	○	○	○	△
铅笔硬度		○	○	○	○	○	○	○
MIT 弯曲		○	○	○	◎	◎	◎	◎
成型性(250%拉伸)		○	○	○	○	○	○	○
成型后的外观(蒸镀性)		○	○	○	○	○	○	○

[0291] 表1(续)

[0292]

		Mw	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
甲基丙烯酸类树脂	A-1	90000		50	50	50	10	30
	A-2	120000	50					
		橡胶层粒径						
丙烯酸类多层聚合物	B-1	80nm	47	37	40	50	90	60
	B-2	200nm			10			
丙酮不溶成分			28.2	22.2	30.6	30	54	36
		丙烯酸酯成分						
丙烯酸类嵌段共聚物	C-1	50%			无	无	无	10
	C-2	50%		10				
	C-3	70%	5					
形貌			柱状	柱状	–	–	–	球状
(直径/长径)			>1000nm	600nm	–	–	–	200nm

雾度		○	○	×	○	○	○
加热前后的Δ雾度		×	×	×	○	○	○
耐应力白化		×	×	×	○	○	x
铅笔硬度		○	○	○	○	×	○
MIT 弯曲		○	○	○	×	○	◎
成型性(250%拉伸)		○	○	○	×	○	○
成型后的外观(蒸镀性)		×	×	×	○	○	○

[0293] 表1(续)

[0294]

		Mw	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
PMMA	A-1	90K	50			66	
	A-2	120K		30	52		51
		C/S 粒径					
C/S	B-1	80nm	48	66	45	30	45
	B-2	200nm					
		硬成分					
BCP	C-2	50%	2	4		4	
	C-3	31%			3		
	C-4	17%					4
丙酮不溶成分（质量%）			28.8	39.6	27.0	18.0	27.0
形貌			球状	柱状	柱状	柱状	柱状
（直径/长径）			20nm	200nm	200nm	100nm	500nm
雾度			◎	◎	◎	◎	○
加热前后的Δ雾度			○	○	○	○	○
耐应力白化			○	○	○	○	○
铅笔硬度			○	○	○	○	○
MIT 弯曲			○	○	○	○	○
成型性（250%拉伸）			○	○	○	○	○
成型后的外观（蒸镀性）			○	○	○	○	○

[0295] 表1(续)

[0296]

		Mw	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10
PMMA	A-1	90K			85	20
	A-2	120K	59	20		
		C/S 粒径				
C/S	B-1	80nm		80	–	30
	B-2	200nm	36			–
		硬成分				
BCP	C-2	50%	5	–	15	50
	C-3	31%		–		
	C-4	17%				
丙酮不溶成分（质量%）			23.8	48.0	-	18.0
形貌			柱状	–	柱状	柱状
（直径/长径）			200nm	–	300nm	>1000nm

雾度	◎	◎	◎	◎
加热前后的Δ雾度	×	○	○	○
耐应力白化	×	○	○	○
铅笔硬度	○	×	○	×
MIT 弯曲	○	○	×	○
成型性（250%拉伸）	○	○	×	○
成型后的外观（蒸镀性）	×	×	○	○

[0297] 以上的结果证明了:本发明的膜的透明性、表面平滑性、耐弯曲白化性、铅笔硬度、弯曲性、成型性和成型后的外观优良,适合于装饰用途。

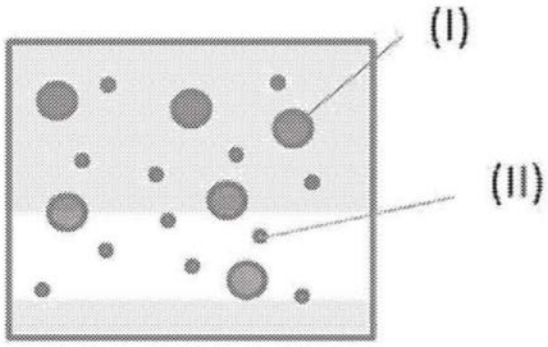


图1

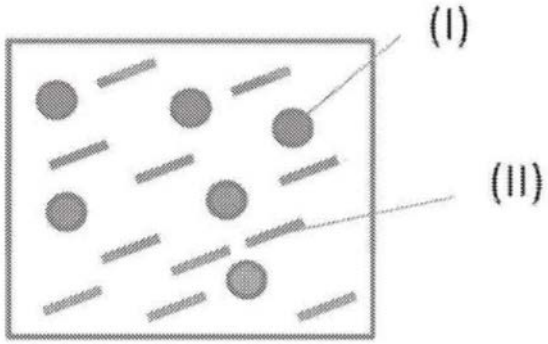


图2