

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 15 日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/153733 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/04 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08F 255/02* (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061756
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 8 日(08.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-105189 2011 年 5 月 10 日(10.05.2011) JP
特願 2011-131182 2011 年 6 月 13 日(13.06.2011) JP
特願 2011-259269 2011 年 11 月 28 日(28.11.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一
丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 田村 由紀
子(TAMURA, Yukiko) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大
竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社

中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 小野 雅彦
(ONO, Masahiko) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市
御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央
技術研究所内 Hiroshima (JP). 川合 治(KAWAI,
Osamu) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2
0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究
所内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.);
〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号
第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).

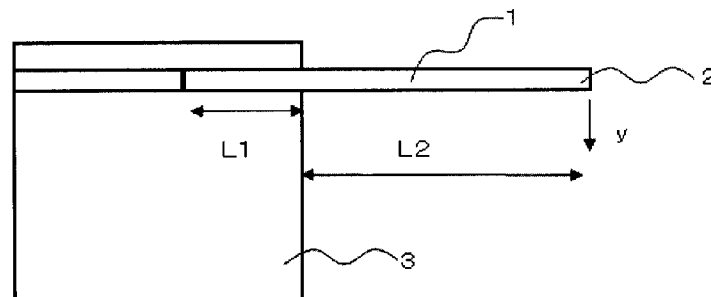
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ACRYLIC RESIN COMPOSITION, ACRYLIC RESIN SHEET, ACRYLIC RESIN LAMINATE, AND MANUFAC-
TURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: アクリル樹脂組成物、アクリル樹脂シート、アクリル樹脂積層体、及びそれらの製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are an acrylic resin composition, an acrylic resin sheet, and an acrylic resin laminate that exhibit superior transparency and impact resistance. The acrylic resin composition contains: 100 mass parts of an acrylic polymer (A) having 50-100 mass% of methyl methacrylate units; and 0.002-0.7 mass parts of an olefin-alkyl (meth)acrylate copolymer (B). The copolymer is preferably an ethylene-alkyl acrylate copolymer (B-2). The acrylic resin sheet contains this acrylic resin composition. The acrylic resin sheet has a base value of 0.5% or less on the basis of JIS K 7136, a 50% impact puncture height of at least 350mm in a falling ball test on the basis of JIS K 7211 under the described conditions, and a sheet thickness of 2mm or less. The acrylic resin laminate comprises these acrylic resin resin sheets having a cured layer laminated on at least one surface thereof.

(57) 要約: 透明性、耐衝撃性に優れたアクリル樹脂組成物、アクリル樹脂シート、アクリル樹脂積層体を提供する。メタクリル酸メチル単位 50～100 質量%を有するアクリル重合体 (A) 100 質量部及びオレフィン- (メタ) アクリル酸アルキル共重合体 (B) 0.002～0.7 質量部を含有するアクリル樹脂組成物。共重合体 (B) はエチレン-アクリル酸アルキル共重合体 (B-2) であることが好ましい。このアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シート。JIS K 7136に基づくヘーズ値が 0.5%以下で、以下に示す条件における落球試験において JIS K 7211に基づく 50%衝撃破壊高さが 350mm以上で、板厚が 2mm以下である、アクリル樹脂シート。これらのアクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面に硬化層が積層されたアクリル樹脂積層体。

WO 2012/153733 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

アクリル樹脂組成物、アクリル樹脂シート、アクリル樹脂積層体、及びそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アクリル樹脂組成物、アクリル樹脂シート、アクリル樹脂積層体、及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] アクリル樹脂は透明性に優れるので、CRTや液晶テレビ等の各種ディスプレイの前面板に使用され、また工業用資材、建築用資材としても幅広く使用されている。しかしながら、アクリル樹脂は、衝撃強度が必ずしも十分ではない。

[0003] アクリル樹脂の耐衝撃性を向上させる方法として、例えば、エラストマー層を含む多層構造重合体のゴム粒子をアクリル樹脂に添加し、これを注型重合する方法がある（特許文献1参照）。しかしながら、アクリル樹脂にこのようなゴム粒子を添加すると、アクリル樹脂の耐熱性や弾性率が低下する傾向にある。

[0004] また、メタクリル酸メチルにエチレン-酢酸ビニル共重合体を溶解し、これを注型重合する方法がある（特許文献2～4参照）。しかし、エチレン-酢酸ビニル共重合体は熱や紫外線によって側鎖が分解し、酢酸を発生しやすいという問題がある。

[0005] また、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、または、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとエチレンの共重合体と、メタクリル酸メチルとを共重合させる方法がある（特許文献5参照）。しかし、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、または、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとエチレンの共重合体の添加量が多いことから、アクリル樹脂の製造コストが高く、アクリル樹脂シートの透明性が低下する傾向にある。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特公昭55-27576号公報
特許文献2：特公昭54-12518号公報
特許文献3：特公昭43-2466号公報
特許文献4：特公昭43-16848号公報
特許文献5：特公昭49-19712号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は以上の各課題を解決すべくなされたものである。すなわち、本発明の目的は、透明性、耐衝撃性に優れたアクリル樹脂組成物、アクリル樹脂シート、アクリル樹脂積層体、及びこれらの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 前記課題は、以下の本発明〔1〕～〔43〕によって解決される。
- [0009] 〔1〕 メタクリル酸メチル単位を有するアクリル重合体（A）100質量部及びオレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）0.002～0.7質量部を含有するアクリル樹脂組成物。
- [0010] 〔2〕 メタクリル酸メチル単位を有するアクリル重合体（A）が、メタクリル酸メチル単位50～100質量％及び他のビニル単量体単位0～50質量％を含有するアクリル重合体（A-1）である前記〔1〕に記載のアクリル樹脂組成物。
- [0011] 〔3〕 オレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）が、エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）である前記〔2〕に記載のアクリル樹脂組成物。
- [0012] 〔4〕 エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）が、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）である前記〔3〕に記載

のアクリル樹脂組成物。

[0013] 〔５〕 前記他のビニル単量体単位が、炭素数６～２０の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、炭素数３～１０の直鎖又は分岐の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、及び分子中に２個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体単位から選ばれる少なくとも１種である前記〔２〕又は〔３〕に記載のアクリル樹脂組成物。

[0014] 〔６〕 前記他のビニル単量体単位が、炭素数６～２０の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、炭素数３～１０の直鎖又は分岐の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、及び分子中に２個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体単位から選ばれる少なくとも１種である前記〔４〕に記載のアクリル樹脂組成物。

[0015] 〔７〕 アクリル重合体（Ａ－１）１００質量部に対するエチレン－アクリル酸アルキル共重合体（Ｂ－２）の含有量が０．０２～０．５質量部である前記〔４〕に記載のアクリル樹脂組成物。

[0016] 〔８〕 エチレン－アクリル酸アルキル共重合体（Ｂ－２）中のアクリル酸アルキル単位の含有量が１５～４０質量％である前記〔４〕、〔６〕及び〔７〕のいずれかに記載のアクリル樹脂組成物。

[0017] 〔９〕 前記〔１〕、〔２〕、〔３〕、〔４〕、〔６〕及び〔７〕のいずれかに記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（Ａ）又はアクリル重合体（Ａ－１）中にオレフィン－（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（Ｂ）、エチレン－（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（Ｂ－１）又はエチレン－アクリル酸アルキル共重合体（Ｂ－２）が分散されているアクリル樹脂シート。

[0018] 〔１０〕 前記〔５〕に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（Ａ－１）中にオレフィン－（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（Ｂ）又はエチレン－（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（Ｂ－１）が分散されているアクリル樹脂シート。

[0019] 〔１１〕 前記〔８〕に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シ

ートであって、アクリル重合体（A－1）中にエチレン－アクリル酸アルキル共重合体（B－2）が分散されているアクリル樹脂シート。

[0020] 〔12〕 J I S K 7 1 3 6に基づくヘーズ値が0.5%以下で、以下に示す条件における落球試験においてJ I S K 7 2 1 1に基づく50%衝撃破壊高さが350mm以上で、板厚が2mm以下である、アクリル樹脂シート。

＜落球試験方法＞

試験片サイズ；一辺50mmの正方形、

支持台サイズ；直径20mmの円形の穴が空いた5mm厚のアクリル板、

落球サイズ；ステンレス鋼製の球（球径20.0mmφ、質量35.9g）、

測定雰囲気温度；23℃、

測定雰囲気相対湿度；50%、

測定前の試験片の測定雰囲気中での放置時間；24hr以上、

試験方法；J I S K 7 2 1 1－1記載の試験手順に従う。支持台の穴の中心と試験片の中心が一致するように、支持台の上に試験片を置き、試験片の左右2辺をセロファンテープで支持台に固定し、温度23℃、相対湿度50%の条件下、ステンレス鋼製の球を試験片の中央に落下させる。落下高さは25mm単位で変更し、各落下高さにおける試験数は20とする。

[0021] 〔13〕 前記〔12〕に記載のアクリル樹脂シートであって、以下に記載の方法によって測定される吸湿変位量 y が45mm以下であるアクリル樹脂シート。

＜吸湿変位量の測定方法＞

長さ200mm及び幅50mmのシート試験片を、その一方の端部（長さ50mm）を水平状態に固定した状態で温度85℃及び相対湿度85%の環境下に24時間保持し、次いでシート試験片の固定されていない他方の端部の鉛直方向のたわみ量（吸湿変位量） y を測定する。

[0022] 〔14〕 前記〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔6〕及び〔7〕のいずれかに記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、ア

クリル重合体（A）又はアクリル重合体（A-1）中にオレフィン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）、エチレン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）又はエチレン-アクリル酸アルキル共重合体（B-2）が分散されている前記〔12〕に記載のアクリル樹脂シート。

[0023] 〔15〕 前記〔5〕に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（A-1）中にオレフィン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）又はエチレン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）が分散されている前記〔12〕に記載のアクリル樹脂シート。

[0024] 〔16〕 前記〔8〕に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（A-1）中にエチレン-アクリル酸アルキル共重合体（B-2）が分散されている前記〔12〕に記載のアクリル樹脂シート。

[0025] 〔17〕 前記〔5〕に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（A-1）中にオレフィン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）又はエチレン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）が分散されている前記〔13〕に記載のアクリル樹脂シート。

[0026] 〔18〕 前記〔6〕に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（A-1）中にエチレン-アクリル酸アルキル共重合体（B-2）が分散されている前記〔13〕に記載のアクリル樹脂シート。

[0027] 〔19〕 重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（1）、又は、該単量体成分（a）の一部を重合して得られたシラップ（1）と、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（2）を用い、所定間隔で対向配置された2枚の板状体とその縁部に配置され

た封止材料とによって形成された鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離する、前記〔10〕～〔13〕及び前記〔15〕～〔18〕のいずれかに記載のアクリル樹脂シートの製造方法。

[0028] 〔20〕 重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（1）、又は、該単量体成分（a）の一部を重合して得られたシラップ（1）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（2）を用い、所定間隔で対向配置された2枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離する、前記〔9〕に記載のアクリル樹脂シートの製造方法。

[0029] 〔21〕 重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（1）、又は、該単量体成分（a）の一部を重合して得られたシラップ（1）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（2）を用い、所定間隔で対向配置された2枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離する、前記〔14〕に記載のアクリル樹脂シートの製造方法。

[0030] 〔22〕 重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ（2）を含む原料組成物（3）を用い、所定間隔で対向配置された2枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状

重合体を生成し、このシート状重合体を鋳型から剥離する、〔10〕～〔13〕及び前記〔15〕～〔18〕のいずれかに記載のアクリル樹脂シートの製造方法。

[0031] 〔23〕 重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ（2）を含む原料組成物（3）を用い、所定間隔で対向配置された2枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を鋳型から剥離する、前記〔9〕に記載のアクリル樹脂シートの製造方法。

[0032] 〔24〕 重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ（2）を含む原料組成物（3）を用い、所定間隔で対向配置された2枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を鋳型から剥離する、前記〔14〕に記載のアクリル樹脂シートの製造方法。

[0033] 〔25〕 メタクリル酸メチル単位50～100質量%及び他のビニル単量体単位0～50質量%を有するアクリル重合体（A-1）と、オレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）とを含有するアクリル樹脂組成物を使用して得られるアクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面に硬化層が積層されたアクリル樹脂積層体。

[0034] 〔26〕 オレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）が、エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）である前記〔25〕に記載のアクリル樹脂積層体。

[0035] 〔27〕 エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）が

、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）である前記〔26〕に記載のアクリル樹脂積層体。

[0036] 〔28〕 前記他のビニル単量体単位が、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、炭素数3～10の直鎖又は分岐の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、及び分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体単位から選ばれる少なくとも1種である前記〔25〕に記載のアクリル樹脂積層体。

[0037] 〔29〕 オレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）が、エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）である前記〔28〕に記載のアクリル樹脂積層体。

[0038] 〔30〕 エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）が、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）である前記〔29〕に記載のアクリル樹脂積層体。

[0039] 〔31〕 前記アクリル樹脂組成物中のアクリル重合体（A-1）100質量部に対するエチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）の含有量が0.002～0.7質量部である前記〔27〕に記載のアクリル樹脂積層体。

[0040] 〔32〕 前記アクリル樹脂組成物中のアクリル重合体（A-1）100質量部に対するエチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）の含有量が0.002～0.7質量部である前記〔30〕に記載のアクリル樹脂積層体。

[0041] 〔33〕 前記アクリル樹脂組成物中のアクリル重合体（A-1）100質量部に対するエチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）の含有量が0.01～0.1質量部である前記〔31〕に記載のアクリル樹脂積層体。

[0042] 〔34〕 前記〔12〕、〔13〕及び前記〔15〕～〔18〕のいずれかに記載のアクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面に硬化層が積層されたアクリル樹脂積層体。

[0043] 〔35〕 前記〔14〕に記載のアクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面に硬化層が積層されたアクリル樹脂積層体。

[0044] 〔36〕 鋳型として、所定間隔で対向配置された2枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成され、かつ、少なくとも一方の板状体の鋳型内表面上に硬化層が形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（1）、又は、該単量体成分（a）の一部を重合して得られたシラップ（1）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（2）を用いること、並びに、

下記の工程1及び工程2を含む、前記〔27〕、〔31〕、〔33〕及び〔35〕のいずれかに記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成すると共に、このシート状重合体に前記硬化層を転写して積層体を生成する工程。

〔工程2〕；該積層体を該鋳型から剥離する工程。

[0045] 〔37〕 鋳型として、所定間隔で対向配置された2枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成され、かつ、少なくとも一方の板状体の鋳型内表面上に硬化層が形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（1）、又は、該単量体成分（a）の一部を重合して得られたシラップ（1）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（2）を用いること、並びに、

下記の工程1及び工程2を含む、前記〔34〕に記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成すると共に、このシート状重合体に前記硬化層を転写して積層体を生成する工程。

〔工程 2〕；該積層体を該鋳型から剥離する工程。

[0046] 〔38〕 鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分 (a) と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体 (B-2) とを含む原料組成物 (1)、又は、該単量体成分 (a) の一部を重合して得られたシラップ (1) と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体 (B-2) とを含む原料組成物 (2) を用いること、並びに、

下記の工程 1 及び工程 2 を含む、前記〔27〕、〔31〕、〔33〕及び〔35〕のいずれかに記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離してアクリル樹脂シートを得る工程。

〔工程 2〕；該アクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面上に硬化性組成物を塗布し、硬化することによって硬化層を形成して積層体を生成する工程。

[0047] 〔39〕 鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分 (a) と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体 (B-2) とを含む原料組成物 (1)、又は、該単量体成分 (a) の一部を重合して得られたシラップ (1) と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体 (B-2) とを含む原料組成物 (2) を用いること、並びに、

下記の工程 1 及び工程 2 を含む、前記〔34〕に記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離してアクリル樹脂シートを得る工程。

〔工程 2〕；該アクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面上に硬化性組成物を塗布し、硬化することによって硬化層を形成して積層体を生成する工程。

[0048] 〔40〕 鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成され、かつ、少なくとも一方の板状体の鋳型内表面上に硬化層が形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分 (a) と、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体 (B-2) とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ (2) を含む原料組成物 (3) を用いること、並びに、

下記の工程 1 及び工程 2 を含む、前記〔27〕、〔31〕、〔33〕及び〔35〕のいずれかに記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成すると共に、このシート状重合体に前記硬化層を転写して積層体を生成する工程。

〔工程 2〕；該積層体を該鋳型から剥離する工程。

[0049] 〔41〕 鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成され、かつ、少なくとも一方の板状体の鋳型内表面上に硬化層が形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分 (a) と、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体 (B-2) とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ (2) を含む原料組成物 (3) を用いること、並びに、

下記の工程 1 及び工程 2 を含む、前記〔3 4〕に記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成すると共に、このシート状重合体に前記硬化層を転写して積層体を生成する工程。

〔工程 2〕；該積層体を該鋳型から剥離する工程。

[0050] 〔4 2〕 鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ（2）を含む原料組成物（3）を用いること、並びに、

下記の工程 1 及び工程 2 を含む、前記〔2 7〕、〔3 1〕、〔3 3〕及び〔3 5〕のいずれかに記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離してアクリル樹脂シートを得る工程。

〔工程 2〕；該アクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面上に硬化性組成物を塗布し、硬化することによって硬化層を形成して積層体を生成する工程。

[0051] 〔4 3〕 鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ（2）を含む原料組成物（3）を用いること、並びに、

下記の工程 1 及び工程 2 を含む、前記〔3 4〕に記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程１〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離してアクリル樹脂シートを得る工程。

〔工程２〕；該アクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面上に硬化性組成物を塗布し、硬化することによって硬化層を形成して積層体を生成する工程

発明の効果

[0052] 本発明により透明性及び耐衝撃性に優れたアクリル樹脂シート並びにアクリル樹脂積層体を得られる。さらに、本発明で得られたアクリル樹脂シート及びアクリル樹脂積層体は、ディスプレイ前面板等の光学用途に適している。

図面の簡単な説明

[0053] [図1]アクリル樹脂シートの吸湿変位量の測定方法の説明図である。

発明を実施するための形態

[0054] 以下、本発明の実施形態を説明する。尚、本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートまたはメタクリレートを意味し、「（メタ）アクリル」は、アクリルまたはメタクリルを意味し、「（メタ）アクリロイルオキシ」は、アクリロイルオキシまたはメタクリロイルオキシを意味する。

[0055] [アクリル樹脂組成物]

本発明のアクリル樹脂組成物は、メタクリル酸メチル単位を有するアクリル重合体（Ａ）１００質量部及びオレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（Ｂ）０．００２～０．７質量部を含有するアクリル樹脂組成物である。以下、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸メチル単位を、それぞれ、「ＭＭＡ」及び「ＭＭＡ単位」と略す場合がある。

[0056] [アクリル重合体（Ａ）]

本発明のアクリル重合体（Ａ）は、メタクリル酸メチル単位からなる単独重合体、又は、メタクリル酸メチル単位及び「他のビニル単量体単位」（即ち、ＭＭＡ単位を除くビニル単量体単位）からなる共重合体である。アクリ

ル重合体（A）は、アクリル樹脂シートの耐衝撃性、透明性、機械強度、耐候性、成形性等の観点から、メタクリル酸メチル単位50～100質量%、及び「他のビニル単量体単位」0～50質量%を含有するアクリル重合体（A-1）であることが好ましい。

[0057] 「他のビニル単量体単位」の原料となる「他のビニル単量体」の具体例としては、以下の単量体が挙げられる。アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸i-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ボルニル、（メタ）アクリル酸ノルボルニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸アダマンチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアダマンチル、（メタ）アクリル酸メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ノルボルニルメチル、（メタ）アクリル酸メンチル、（メタ）アクリル酸フェンチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸シクロデシル、（メタ）アクリル酸4-t-ブチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸トリメチルシクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド誘導体；酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン及びそれらの誘導体；メタクリルアミド、アクリロニトリル等の窒素含有単量体；（メタ）アクリル酸グリシジルアクリレート等のエポキシ基含有単量体；スチレン、 α -メチルスチレン等の分子中にエチレン性不飽和結合を有する芳香族化合物。また、以下の単量体も使用可能である。エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,2-プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等のア

ルカンジオールジ（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；ジビニルベンゼン等の分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能重合性化合物；エチレン系不飽和ポリカルボン酸を含む少なくとも1種の高価カルボン酸と少なくとも1種のジオール類とから誘導された不飽和ポリエステルプレポリマー。特にアルカンジオールジ（メタ）アクリレートは、アクリル樹脂シートの耐熱性を向上させることから、好ましい。これらの「他のビニル単量体」は、単独であるいは2種以上を併用できる。

[0058] また、アクリル樹脂シートの吸湿による変形を抑制する観点から、「他のビニル単量体」は、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル、炭素数3～10の直鎖又は分岐の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル、及び分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体、から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0059] [オレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）]

本発明におけるオレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）（以下、「共重合体（B）」という場合がある。）を構成するオレフィン単位の原料となるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン等が挙げられる。

[0060] また共重合体（B）を構成する（メタ）アクリル酸アルキル単位の原料となる（メタ）アクリル酸アルキルとしては、以下の単量体が挙げられる。（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸i-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ボルニル、（メタ）アクリル酸ノルボルニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸アダマンチル、（メタ）ア

クリル酸ジメチルアダマンチル、（メタ）アクリル酸メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ノルボルニルメチル、（メタ）アクリル酸メンチル、（メタ）アクリル酸フェンチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸シクロデシル、（メタ）アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸トリメチルシクロヘキシル等。

[0061] アクリル樹脂シートの透明性及び耐衝撃性の観点から、共重合体（B）としては、エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）が好ましく、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）がさらに好ましく、エチレンーアクリル酸メチル共重合体が特に好ましい。また、これらの共重合体はさらに無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物との共重合体であっても良い。また、これらの共重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

[0062] 本発明のアクリル樹脂組成物中における、共重合体（B）の配合量は、アクリル重合体（A）100質量部に対して0.002～0.7質量部である。共重合体（B）の配合量が、0.002質量部以上であれば、アクリル樹脂シートの耐衝撃性が向上し、また0.7質量部以下であれば、アクリル樹脂シートの透明性が良好である。アクリル重合体（A）100質量部に対する共重合体（B）の配合量は、0.02～0.5質量部であることが好ましい。

[0063] また、共重合体（B）中において、全単量体単位100質量%を基準にして、アクリル酸アルキル単位は15～40質量%含まれていることが好ましい。アクリル酸アルキル単位が15質量%以上含まれている場合、共重合体（B）はMMAに対する溶解性が良好であり、またアクリル樹脂シートは透明性に優れる。またアクリル酸アルキル単位が40質量%以下含まれている場合、アクリル樹脂シートは透明性及び耐衝撃性に優れる。

[0064] 本発明のアクリル樹脂組成物の形態としては、例えば、粉体状物、及びペ

レット状物が挙げられる。

[0065] [アクリル樹脂組成物の製造方法]

粉体状またはペレット状のアクリル樹脂組成物の製造方法としては、MMA又はMMA及び「他のビニル単量体」を含有する単量体混合物を含む単量体成分(a)をエチレン-アクリル酸アルキル共重合体(B-2)の存在下で重合させる方法が、アクリル樹脂シートの衝撃性及び透明性の観点から好ましい。重合方法としては、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合が挙げられるが、アクリル樹脂組成物の製造コスト、溶剤使用等による環境負荷、アクリル樹脂組成物の生産性、透明性の観点で、塊状重合が好ましい。

[0066] 粉体状物の製造方法としては、例えば、特開2006-193647に記載の方法のように、分散安定剤を用いて水中に分散させたMMAを重合させ、次いで洗浄脱水処理、真空乾燥して粉体状物を得る方法等が挙げられる。また、ペレット状物の製造方法としては、例えば、上記の方法で得られた粉体状物を押出しすることによってペレットを得る方法、または、特開2000-26507に記載の方法のように、MMAを反応器内で塊状重合させ、未反応のMMAを分離除去しながら押出しすることによってペレットを得る方法等が挙げられる。

[0067] 重合反応形式としては、ラジカル重合、アニオン重合など公知の形式を用いることができる。ラジカル重合の場合、単量体成分(a)に添加されるラジカル重合開始剤は、特に制限されず、例えば以下のものが挙げられる。2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤；ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ヘキシルパーオキシピバレート等の有機過酸化物系重合開始剤。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用することができる。ラジカル重合開始剤の添加量は、単量体の総量100質量部に対し、

0.01～1質量部が好ましい。

[0068] 重合温度は特に制限されないが、40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましい。また180℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。重合時間は、重合硬化の進行に応じて適宜決定される。

[0069] 重合の際には、必要に応じて、分子量調節のための連鎖移動剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、難燃剤、染料、顔料、離型剤等、公知の各種の添加剤を添加することもできる。

[0070] [アクリル樹脂シート]

本発明のアクリル樹脂シートとしては、前記アクリル樹脂組成物を含む樹脂シートが挙げられる。また、本発明のアクリル樹脂シートとしては、JIS K 7136に基づくヘーズ値が0.5%以下で、以下に示す条件における落球試験においてJIS K 7211に基づく50%衝撃破壊高さが350mm以上である板厚2mm以下のアクリル樹脂シートが挙げられる。

[0071] 落球試験は、以下に記載の方法で行なわれ、試験片の50%が破壊を起こすときの高さは、JIS K 7211に記載の50%破壊高さの計算方法を用いて算出される。

[0072] <落球試験方法>

試験片サイズ；一辺50mmの正方形、

支持台サイズ；直径20mmの円形の穴が空いた5mm厚のアクリル板、

落球サイズ；ステンレス鋼製の球（球径20.0mmφ、質量35.9g）、

測定雰囲気温度；23℃、

測定雰囲気の相対湿度；50%、

測定前の試験片の測定雰囲気中での放置時間；24hr以上。

試験方法；JIS K 7211-1記載の試験手順に従う。支持台の穴の中心と試験片の中心が一致するように、支持台の上に試験片を置き、試験片の左右2辺をセロファンテープで支持台に固定し、温度23℃、相対湿度50%の条件下、ステンレス鋼製の球を試験片の中央に落下させる。落下高さは25mm単位で変更し、各落下高さにおける試験数は20とする。

- [0073] 本発明のアクリル樹脂シートは、ディスプレイ前面板等の光学用途に好適である。アクリル樹脂シートの透明性に関しては、ヘーズ値が2%以下であれば、ディスプレイの視認性の観点で好ましく、0.5%以下であればさらに好ましい。アクリル樹脂シートの耐衝撃性に関しては、ディスプレイの液晶保護の観点から、前記試験方法において、50%破壊高さが200mm以上であることが好ましく、350mm以上であることがより好ましい。
- [0074] ヘーズ値0.5%以下となるアクリル樹脂シートとしては、例えば、アルキルアクリレート単位を含むエラストマーがアクリル樹脂マトリックス中に分散された、ヘーズ値が0.5%以下で、50%衝撃破壊高さが350mm以上である板厚2mm以下のアクリル樹脂シートが挙げられる。
- [0075] ヘーズ値0.5%以下となるアクリル樹脂シートの具体例としては、アクリル重合体(A-1)100質量部及びエチレン-アクリル酸メチル等のオレフィン-(メタ)アクリル酸アルキル共重合体(B)0.02~0.5質量部を含有するアクリル樹脂組成物を含む、アクリル重合体(A)中にオレフィン-(メタ)アクリル酸アルキル共重合体(B)が分散しているヘーズ値が0.5%以下で、50%衝撃破壊高さが350mm以上である板厚2mm以下のアクリル樹脂シートが挙げられる。
- [0076] 本発明のアクリル樹脂シートの透明性及び耐衝撃性の観点から、その構成成分である共重合体(B)としては、エチレン-(メタ)アクリル酸アルキル共重合体(B-1)が好ましく、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体(B-2)がさらに好ましく、エチレン-アクリル酸メチル共重合体が特に好ましい。また、これらの共重合体はさらに無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物との共重合体であっても良い。また、これらの共重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。
- [0077] 本発明のアクリル樹脂シート中における、共重合体(B)の配合量は、アクリル重合体(A)100質量部に対して0.002~0.7質量部が好ましい。共重合体(B)の配合量が、0.002質量部以上であれば、アクリル樹脂シートの耐衝撃性が向上し、また0.7質量部以下であれば、アクリル

樹脂シートの透明性が良好である。共重合体（B）の配合量は、0.02～0.5質量部であることがより好ましい。

[0078] さらに、アクリル樹脂シートの吸湿による変形を抑制する観点から、アクリル重合体（A）中の「他のビニル単量体単位」は、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、炭素数3～10の直鎖又は分岐炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、及び分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体単位、から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。アクリル樹脂シートの吸湿による変形の程度は、吸湿変位量 y によって表すことができる。

[0079] ＜吸湿変位量の測定方法＞

吸湿変位量 y は、以下に記載の方法によって測定される。まず、固定冶具を用いて、長さ200mm及び幅50mmのシート試験片を、その一方の端部（長さ50mm）を水平状態に固定し、この状態で温度85℃及び相対湿度85%の環境下に24時間保持する（図1参照）。次いで、シート試験片の固定されていない他方の端部の鉛直方向のたわみ量（吸湿変位量） y を測定する。

[0080] 本発明のアクリル樹脂シートの吸湿変位量は45mm以下であることが好ましい。吸湿変位量がこの値以下であれば、アクリル樹脂シートをディスプレイ前面板等の光学用途に用いた場合、高温高湿下において前面板の形状が長期間維持できる。

[0081] [アクリル樹脂シートの製造方法]

本発明のアクリル樹脂シートの製造方法は、特に限定されず、注型重合法、押出成形法、射出成形法等の方法が挙げられるが、透明な樹脂シートが得られることから、注型重合法が好ましい。

[0082] 注型重合法は、所定間隔で対向配置された2枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鑄型を用い、鑄型内に重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を鑄型から剥離する方法である。このような注型重合法は、光学用途など透明性が

要求される用途において特に好ましい方法である。

- [0083] 注型重合用の鋳型は特に限定されず、公知の鋳型を用いることができる。板状の樹脂成形物を得るための鋳型としては、セルキャスト用の鋳型と連続キャスト用の鋳型が挙げられる。セルキャスト用の鋳型は、例えば、無機ガラス、クロムメッキ金属板、ステンレス鋼板等の2枚の板状体を所定間隔で対向配置し、その縁部にガスケットを配置して、板状体とガスケットにより密封空間を形成する構成である。連続キャスト用の鋳型は、同一方向へ同一速度で走行する一対のエンドレスベルトの相対する面と、その両側辺部においてエンドレスベルトと同一速度で走行するガスケットとにより密封空間を形成する構成である。
- [0084] 鋳型内に注入される重合性原料としては、以下の原料組成物（1）、原料組成物（2）、または原料組成物（3）が挙げられる。
- [0085] 原料組成物（1）は、MMA又はMMA及び「他のビニル単量体」を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）と、を含む組成物である。
- [0086] 原料組成物（2）は、MMA又はMMA及び「他のビニル単量体」を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）の一部を重合して得られたシラップ（1）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）と、を含む組成物である。この原料組成物（2）は、単量体成分（a）の一部を重合して得られたシラップ（1）中に、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）を添加し溶解させることによって調製することができる。
- [0087] 原料組成物（3）は、前記原料組成物（1）の一部を重合して得られたシラップ（2）を含む組成物である。この原料組成物（3）は、単量体成分（a）中にエチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）を添加し溶解させた後に、単量体成分（a）の一部を重合することによって調製することができる。
- [0088] 本発明において使用されるシラップ（1）及びシラップ（2）は、単量体と重合体との混合物であって、粘性を有する液状物である。

[0089] 単量体成分（a）の一部を重合させてシラップ（1）またはシラップ（2）を調製する際、その重合率は5～45質量%の範囲内であることが好ましい。この重合率が5質量%以上であると、注型重合時の重合硬化時間が短縮され、アクリル樹脂シートに外観欠陥が生じにくくなる傾向にある。また、この重合率が45質量%以下であると、シラップの粘度が適度であり、シラップの取扱い性が良好となる傾向にある。シラップの重合硬化時間を短縮し、得られるアクリル樹脂シートに外観欠陥を生じ難くするためには、シラップの重合率はなるべく高い方がよい。逆に、シラップの取扱い性や添加剤の分散性等を考慮すると、シラップの重合率はなるべく低い方がよい。これらの観点から、シラップの重合率は、特に10～40質量%の範囲内であることが好ましい。

[0090] 前記重合性原料の重合率を5～45質量%の範囲内に調整する方法は、特に限定されないが、通常は冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応器内に、前記単量体成分（a）又は単量体成分（a）と共重合体（B-2）を含有する組成物を所定量計量して投入し、攪拌しながら加熱し、重合開始剤を加え、所定の温度に維持して重合を進行させた後、冷却する方法などが挙げられる。

[0091] 得られたシラップまたはシラップを含む原料組成物中には、着色や自然硬化を避けるために、重合禁止剤を添加することが好ましい。重合禁止剤の具体例としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、及び2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール等が挙げられる。これらは1種を単独で、または必要に応じて2種以上を併用することができる。

[0092] 注型重合の重合反応形式としては、ラジカル重合、アニオン重合など公知の反応形式を採用することができる。特に、原料の汎用性や、製造条件の管理が容易なこと、汎用的な設備で簡便に製造できる点からラジカル重合が好ましい。

[0093] ラジカル重合を採用する場合、重合性原料中には、前述のラジカル重合開

始剤、及び各種添加剤を添加することができる。ラジカル重合開始剤の添加量は、単量体の総量 100 質量部に対し、0.01～1 質量部が好ましい。

[0094] 重合温度は特に制限されないが、40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましい。また180℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。重合時間は、重合硬化の進行に応じて適宜決定される。

[0095] 本発明の注型重合法においては、アクリル樹脂シートに求められる特性に応じて、鋳型内に注入される重合性原料の種類を選択することが好ましい。アクリル樹脂シートの耐衝撃性及び透明性の向上の観点から、原料組成物（1）が最も好ましく、次いで原料組成物（3）が好ましい。また、アクリル樹脂シートの生産性の向上の観点から、原料組成物（3）が最も好ましく、次いで原料組成物（2）が好ましい。

[0096] [アクリル樹脂積層体]

本発明のアクリル樹脂積層体を得るために使用されるアクリル樹脂シートとしては、MMA 単独、または、MMA 及び他のビニル単量体単位を有するアクリル重合体（A）と、オレフィン（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）とを含有するアクリル樹脂組成物を使用して得られるアクリル樹脂シート、及び、JIS K 7136に基づくヘーズ値が0.5%以下で、落球試験においてJIS K 7211に基づく50%衝撃破壊高さが350mm以上である板厚2mm以下のアクリル樹脂シートから選ばれる少なくとも1種のアクリル樹脂シートが挙げられる。

[0097] 本発明のアクリル樹脂積層体は、前記アクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面に硬化層が積層された積層体である。この硬化層には、耐擦傷性、反射防止性、防眩性、防汚性、帯電防止性、飛散防止性、粘着性、接着性、軟質性、等の諸機能を持たせることができ、この硬化層は、これらの機能を少なくともひとつ有することができる。

[0098] 硬化層の原料となる硬化性組成物としては、後述する紫外線硬化性組成物のようなラジカル重合系の硬化性化合物を含む硬化性組成物、または、アルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン等の縮重合系の硬化性化合物を含

む硬化性組成物を用いることができる。硬化性組成物は、例えば、電子線、放射線、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより、または加熱することにより、硬化される。また、硬化性化合物は、それぞれ1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。場合によっては、活性エネルギー線重合系の硬化性化合物と熱重合系の硬化性化合物とを組み合わせてもよい。

[0099] 硬化性組成物としては、アクリル樹脂積層体の生産性、物性の観点から、紫外線硬化性組成物であることが好ましい。硬化層は、紫外線硬化性組成物を紫外線によって硬化して得られる層であることが好ましい。紫外線硬化性組成物としては、分子中に少なくとも2個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物及び光開始剤からなる組成物を用いることが、アクリル樹脂積層体の生産性の観点から好ましい。

[0100] 分子中に少なくとも2個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物としては、例えば以下の化合物が挙げられる。1モルの多価アルコールと2モル以上の（メタ）アクリル酸もしくはその誘導体とから得られるエステル化物、及び、多価アルコールと多価カルボン酸もしくはその無水物と（メタ）アクリル酸もしくはその誘導体とから得られるエステル化物。

[0101] 1モルの多価アルコールと、2モル以上の（メタ）アクリル酸もしくはその誘導体と、から得られるエステル化物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及びテトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート；1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、及び1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート等のアルキルジオールのジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ペンタグリセロールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリ

レート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、及びトリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート等の3官能以上のポリオールのポリ（メタ）アクリレート。

[0102] 多価アルコールと、多価カルボン酸もしくはその無水物と、（メタ）アクリル酸もしくはその誘導体との組み合わせとしては、以下の組み合わせが挙げられる。マロン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、マロン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、コハク酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、コハク酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、アジピン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、フマル酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／ペンタエリスリトール／（メタ）ア

クリル酸、イタコン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、及び、無水マレイン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸。

[0103] 分子中に少なくとも2個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物のその他の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。ジイソシアネート（例えば、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、及びトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等）の3量化により得られるポリイソシアネート1モル当たり、活性水素を有するアクリル系モノマー（例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシ（メタ）アクリルアミド、1,2,3-プロパントリオール-1,3-ジ（メタ）アクリレート、及び3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等）3モル以上を反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレート；トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸のジ（メタ）アクリレート又はトリ（メタ）アクリレート等のポリ〔（メタ）アクリロイルオキシエチレン〕イソシアヌレート；エポキシポリ（メタ）アクリレート；並びに、ウレタンポリ（メタ）アクリレート。

[0104] 紫外線硬化性組成物に用いられる光開始剤の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエー

テル、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベンゾフェノン、*p*-メトキシベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、 α, α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のカルボニル化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、及びテトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物；並びに、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキシド、及びベンゾイルジエトキシフォスフィンオキシド等のリン化合物。

[0105] アクリル樹脂シートを構成するアクリル樹脂組成物としては、MMA単位50～100質量%及び「他のビニル単量体単位」0～50質量%を有するアクリル重合体（A-1）並びにオレフィン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）を含有するアクリル樹脂組成物であることが好ましい。オレフィン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）は、エチレン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）であることが好ましく、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体（B-2）であることがより好ましい。

[0106] MMA単位を有するアクリル重合体（A-1）中の「他のビニル単量体単位」は、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、炭素数3～10の直鎖又は分岐炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、及び、分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体単位、から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0107] アクリル樹脂組成物中のアクリル重合体（A-1）100質量部に対するエチレン-アクリル酸アルキル共重合体（B-2）の含有量は、0.002～0.7質量部であることが好ましく、0.01～0.1質量部であることがより好ましい。

[0108] 硬化層の厚さは、アクリル樹脂積層体の表面硬度と外観の点から、好まし

くは $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である。

[0109] 本発明のアクリル樹脂積層体は、アクリル樹脂シートと硬化層との間、または、硬化層のいずれかの一方または両方の表面上に、前記硬化層以外の機能層を有することができる。前記機能層の機能の具体例としては、反射防止性、防眩性、防汚性、帯電防止性、飛散防止性、粘着性、接着性、軟質性、等が挙げられる。この機能層はこれらの機能を少なくとも 1 種類以上備えているものであり、また機能層は、1 層以上とすることができる。

[0110] [アクリル樹脂積層体の製造方法]

アクリル樹脂積層体の製造方法としては、アクリル樹脂シートの表面上に硬化層を積層可能な公知の方法を用いることができ、例えば、以下の (1) 転写法または (2) コーティング法が挙げられる。

[0111] (1) 転写法

転写法は、鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成され、かつ、少なくとも一方の板状体の鋳型内表面上に硬化層が形成された鋳型を用い、以下の工程 1 及び工程 2 を含む方法である。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成すると共に、このシート状重合体に前記硬化層を転写して積層体を生成する工程。

〔工程 2〕；該積層体を該鋳型から剥離する工程。

[0112] (2) コーティング法

コーティング法は、鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型を用い、以下の工程 1 及び工程 2 を含む方法である。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離してアクリル樹脂シートを得る工程。

〔工程 2〕；該アクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面上に硬化性組成

物を塗布し、硬化することによって硬化層を形成して積層体を生成する工程。

[0113] 転写法またはコーティング法における硬化層は、前述の硬化性組成物等を硬化することによって、形成することができる。転写法における硬化層は、紫外線硬化性組成物を紫外線によって硬化して得られる層であることがより好ましい。

[0114] 紫外線硬化性組成物 100 質量%中における、光開始剤の配合量は、紫外線照射による硬化性の観点から 0.1 質量%以上が好ましく、紫外線による帯色の観点から 10 質量%以下が好ましい。また、光開始剤は 2 種類以上を併用することができる。

[0115] 硬化性組成物は、硬化性組成物を含む塗料として使用することが好ましい。この塗料には、必要に応じて、レベリング剤、導電性物質、無機微粒子、光安定剤（紫外線吸収剤、HALS等）等の各種成分をさらに添加できる。硬化性組成物 100 質量%中における、これら各種の添加剤の総配合量は、積層体の透明性の観点から、10 質量%以下が好ましい。

[0116] 本発明の転写法においては、鋳型として、少なくとも一方の板状体の鋳型内表面上に硬化層が形成された鋳型が用いられること以外は、注型重合法によるアクリル樹脂シートの製造と同様の操作によって、アクリル樹脂積層体が製造される。即ち、鋳型内には重合性原料として、前述した原料組成物（1）、原料組成物（2）、または原料組成物（3）が注入される。

[0117] アクリル樹脂積層体の製造方法として、本発明のコーティング法を採用する場合は、アクリル樹脂積層体の生産性、外観、透明性の観点で好ましい。また、アクリル樹脂積層体の製造方法として、本発明の転写法を採用する場合は、アクリル樹脂積層体の硬度、透明性、耐衝撃性の観点からさらに好ましい。

[0118] 本発明の転写法においては、アクリル樹脂積層体に求められる特性に応じて、鋳型内に注入される重合性原料の種類を選択することが好ましい。アクリル樹脂積層体の耐衝撃性の向上の観点から、原料組成物（3）が最も好ま

しく、次いで原料組成物（２）が好ましい。アクリル樹脂積層体の透明性の向上の観点から、原料組成物（１）が最も好ましく、次いで原料組成物（３）が好ましい。また、アクリル樹脂積層体の生産性の向上の観点から、原料組成物（２）及び原料組成物（３）が最も好ましく、次いで原料組成物（１）が好ましい。

実施例

[0119] 以下、実施例により本発明を説明する。以下の記載において、「部」は「質量部」を示す。また、実施例及び比較例で使用した化合物の略記号は表１に示す通りである。また、実施例では、オレフィン－（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（Ｂ）として、エチレン－アクリル酸メチル共重合体（ＥＭＡ）を使用した。先ず実施例に先立って、各種評価方法、ＥＭＡ分散液の調製例、及びシラップの調製例を説明する。

[0120] 〔１〕評価方法

（１）全光線透過率及びヘーズ

アクリル樹脂シート of 全光線透過率及びヘーズ値は、日本電色工業(株)製の H A Z E M E T E R N D H 2 0 0 0（商品名）を用いて J I S K 7 1 3 6 の測定法に準拠して測定される。

[0121] （２）落球試験（耐衝撃性評価）

落球試験による耐衝撃性評価は、前述の方法により行なわれる。

[0122] （３）耐擦傷性

0 0 0 のスチールウールを装着した直径 2 5 . 4 m m の円形パッドをアクリル樹脂積層体の表面上に置き、9 . 8 N の荷重下で、2 0 m m の距離を 1 0 0 回往復させて擦傷処理する。次式より求められる「Δヘーズ（％）」が耐擦傷性の指標とされる。

$$[\Delta \text{ヘーズ}(\%)] = [\text{擦傷後ヘーズ値}(\%)] - [\text{擦傷前ヘーズ値}(\%)]$$

[0123] （４）吸湿変位量

吸湿変位量は、前述の方法により測定される。

[0124] 〔2〕 E M A 1 %分散液の調製方法

実施例において使用される E M A 1 %分散液は、以下の方法で調製される。まず、冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応器（フラスコ）中に、M M A を 9 9 部供給し、攪拌しながら加温を開始する。次いで、液温が 8 0 °C になった時点で、E M A を 1 部添加し、3 0 分間攪拌し、その後、液温を室温まで冷却する。

[0125] 〔3〕 シラップの調製例

（1）シラップ 1 の調製

冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応器中に、M M A 1 0 0 部を供給し、攪拌しながら、窒素ガスでバブリングした後、加熱を開始した。液温が 8 0 °C になった時点で、ラジカル重合開始剤である 2, 2' -アゾビスー（2, 4 -ジメチルバレロニトリル）0. 1 部を添加し、更に液温を 1 0 0 °C まで上昇させ、この温度を 1 2 分間維持した。その後、液温を室温まで冷却して、シラップ 1 を得た。このシラップ 1 中の重合体の含有量は約 2 1 質量%であった。

[0126] （2）シラップ 2 - 1 ~ シラップ 2 - 8 の調製

冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応器中に、M M A 1 0 0 部及び表 2 に示す種類と量の E M A を供給し、攪拌しながら、窒素ガスでバブリングした後、加熱を開始した。液温が 8 0 °C になった時点で、ラジカル重合開始剤である t -ヘキシルパーオキシピバレート 0. 0 6 部を添加し、更に液温を 1 0 0 °C まで上昇させ、この温度を 1 0 分間維持した。その後、液温を室温まで冷却した。このようにして 8 種類のシラップを得た。これらのシラップ中の重合体の含有量は、いずれも約 2 1 質量%であった。

[0127] （3）シラップ 3 の調製

冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応器中に、M M A、I B X M A、I B X A、T B M A 部、及び B A の混合物を供給し、攪拌しながら、窒素ガスでバブリングした後、加熱を開始した。これらの単量体の使用量を表 3 に示す。液温が 6 0 °C になった時点で、ラジカル重合開始剤である t -ヘキシル

パーオキシピバレート 0.1 部を添加し、更に液温を 100℃まで上昇させ、この温度を 13 分間維持した。その後、液温を室温まで冷却して、シラップ 3 を得た。このシラップ 3 中の重合体の含有量は約 31 質量%であった。

[0128] (4) シラップ 4-1 ~ シラップ 4-7 の調製

冷却管、温度計及び攪拌機を備えた反応器中に、EMA、MMA、IBXMA、IBXA、TBMA、及びBAの混合物を供給し、攪拌しながら、窒素ガスでバブリングした後、加熱を開始した。EMAの種類及びこれらの単量体の使用量を表3に示す。液温が60℃になった時点で、ラジカル重合開始剤であるt-ヘキシルパーオキシピバレート 0.1 部を添加し、更に液温を 100℃まで上昇させ、この温度を 13 分間維持した。その後、液温を室温まで冷却した。このようにして7種類のシラップを得た。これらのシラップ中の重合体の含有量は、いずれも約30質量%であった。

[0129] <実施例 1>

二枚のステンレス鋼 (SUS304、縦300mm、横300mm、厚み300mm) 板を対向させ、その縁部を軟質ポリ塩化ビニル製のガスケットで封じ、注型重合用の鋳型 1 を作製した。MMA 100部にEB440Hを0.1部溶解した混合液、t-ヘキシルパーオキシピバレート 0.2部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.01部を含有する重合性原料を調製した。前記鋳型内にこの重合性原料を注入し、対向するステンレス板の間隔を1.6mmに調整した。次いで、この鋳型を80℃の水浴中で1時間加熱し、更に130℃の空気炉中で1時間加熱することにより、鋳型内の重合性原料を重合硬化させ、シート状重合体を得た。その後、鋳型を冷却し、ステンレス鋼板からシート状重合体を剥離して、板厚1mmのアクリル樹脂シートを得た。評価結果を表4に示す。

[0130] <実施例 2 ~ 8>

重合性原料を表4に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして注型重合を行い、板厚1mmのアクリル樹脂シートを作製した。評価結果を表4に示す。

[0131] <比較例 1>

MMA 100部、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート0.3部、及びジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.05部を含有する重合性原料を調製した。この重合性原料を用いたこと以外は実施例1と同様にして注型重合を行い、板厚1mmのアクリル樹脂シートを得た。評価結果を表4に示す。このアクリル樹脂シートは、共重合体(B)を使用していないことから、落球試験での50%衝撃破壊高さが小さく、耐衝撃性が不良であった。

[0132] <比較例 2>

重合性原料を表4に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂シートを作製した。このアクリル樹脂シートは、共重合体(B)の含有量が1質量%であって多過ぎることから、ヘーズ値が高く透明性が悪かった。

[0133] <実施例 9>

前記シラップ1(70部)、MMA29.5部、EMA1%分散液0.5部、EDMA0.03部、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート0.3部、及びジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.05部を含有する重合性原料を調製した。この重合性原料を用いたこと以外は実施例1と同様にして注型重合を行い、板厚1mmのアクリル樹脂シートを得た。評価結果を表5に示す。

[0134] <実施例 10～12>

重合性原料を表5に示すように変更したこと以外は、実施例9と同様にして注型重合を行い、板厚1mmのアクリル樹脂シートを作製した。評価結果を表5に示す。

[0135] <実施例 13>

前記シラップ2-1(70部)、MMA30部、EDMA0.03部、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート0.3部、及びジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.05部を含有する重合性原料を調製した。この重合性原料を用いたこと以外は実施例1と同様にして注型重合を行い、板厚1mmのアクリル樹脂シートを得た。評価結果を表6に示す。

[0136] <実施例 14～18>

重合性原料を表 6 に示すように変更したこと以外は、実施例 13 と同様に
して注型重合を行い、板厚 1 mm のアクリル樹脂シートを作製した。評価結
果を表 6 に示す。

[0137] <実施例 19>

ステンレス鋼板 (SUS304、縦 300 mm、横 300 mm、厚み 300 mm) 上に、TAS (50 部)、C6DA (50 部) 及び BEE (2 部)
を含む紫外線硬化性組成物を塗布した。この塗膜上に、厚さ 12 μm のポリ
エチレンテレフタレートフィルム (PET フィルム) を重ね、JIS 硬度 4
0° のゴムロールを用いて、塗膜の厚みが 15 μm となるように過剰な紫外
線硬化性組成物をしごき出しながら塗膜が気泡を含まないように圧着させ
た。塗膜の厚みは、紫外線硬化性組成物の供給量及び展開面積 (530 cm^2)
から算出した。

[0138] 次いで PET フィルム側を上にして、出力 40 W の蛍光紫外線ランプ (東
芝ライテック (株) 製、商品名 FL40BL) の下方 20 cm の位置を 0.3
m/min のスピードで通過させることにより、PET フィルムを介して塗
膜に紫外線を照射し、紫外線硬化性組成物を重合硬化させた。

[0139] その後、PET フィルムを剥離し、塗膜側を上にして、出力 9.6 kW の高
圧水銀灯の下方 20 cm の位置を 3.0 m/min のスピードで通過させるこ
とにより塗膜に紫外線を照射し、さらに重合を進行させた。これにより、ス
テンレス鋼板上に厚さ 13 μm の硬化層が形成された板状体 (以下、「硬化
層付きステンレス鋼板」という。) を得た。なお、この硬化層の厚さは、得
られた積層体の断面の微分干渉顕微鏡写真から求めた。

[0140] 別の同サイズのステンレス鋼板を用いて同様の操作によって、硬化層付き
ステンレス鋼板を得た。

[0141] これら 2 枚の硬化層付きステンレス鋼板を、各硬化層が内側になるよう
に対向させ、その縁部を軟質ポリ塩化ビニル製のガスケットで封じ、注型重
合の鋳型 2 を作製した。この鋳型を用いたこと以外は実施例 2 と同様に
して

注型重合を行い、アクリル樹脂層（アクリル樹脂シート）を生成すると同時に、硬化層をアクリル樹脂層に転写して、両表面に硬化層を有する板厚 1 mm のアクリル樹脂積層体を得た。

- [0142] 評価結果を表 7 に示す。また、アクリル樹脂積層体の表面の塗膜の付着性試験（クロスカット法、JIS K 5600-5-6）を行ったところ、硬化層の剥離は無く、アクリル樹脂シートと硬化層の密着性も良好であった。また、「Δヘーズ」は 0.1 % であり良好であった。

[0143] <実施例 20>

重合性原料を表 7 に示すように変更したこと以外は、実施例 19 と同様にして注型重合を行い、両表面に硬化層を有する板厚 1 mm のアクリル樹脂積層体を作製した。評価結果を表 7 に示す。

[0144] <実施例 21～25>

実施例 19 に記載の鋳型 2 を用い、重合性原料を表 8 に示すように変更したこと以外は、実施例 9 と同様にして注型重合を行い、両表面に硬化層を有する板厚 1 mm のアクリル樹脂積層体を得た。評価結果を表 8 に示す。

[0145] <実施例 26～31>

実施例 19 に記載の鋳型 2 を用い、重合性原料を表 9 に示すように変更したこと以外は、実施例 13 と同様にして注型重合を行い、両表面に硬化層を有する板厚 1 mm のアクリル樹脂積層体を作製した。評価結果を表 9 に示す。

[0146] <実施例 32>

実施例 15 と同様にして板厚 1 mm のアクリル樹脂シートを得た。このアクリル樹脂シートを 60℃ に加温し、次いでその上に、TAS（35 部）、C6DA（30 部）、M305（10 部）、M400（25 部）及び「DAROCUR TPO」（2 部）を含む紫外線硬化性組成物を塗布した。この塗膜上に、厚さ 25 μm の PET フィルムを重ね、JIS 硬度 40° のゴムロールを用いて、塗膜の厚みが 15 μm となるように過剰な紫外線硬化性組成物をしごき出しながら塗膜が気泡を含まないように圧着させた。なお、こ

の塗膜の厚みは、紫外線硬化性組成物の供給量及び展開面積（ 530 cm^2 ）から算出した。得られた積層物を 60°C の雰囲気中に置いて、60秒間経過させた。

[0147] 次いで、この積層物の塗膜側を上にして、出力9.6 kWのメタルハライドランプの下方20 cmの位置のところを2.5 m/minの速度で通過させることによって、PETフィルムを介して塗膜に紫外線を照射して塗膜を硬化させた。その後、PETフィルムを剥離することによって、アクリル樹脂シートの一方向の表面に硬化層を有するアクリル樹脂積層体を得た。ランプの照射条件としては、積算光量は 570 mJ/cm^2 、ピーク照度は 220 mW/cm^2 であった。得られた硬化層の膜厚 $13\text{ }\mu\text{m}$ であった。なお、この硬化層の厚さは、アクリル樹脂積層体の断面の微分干渉顕微鏡写真から求めた。

[0148] 次いで、この硬化層が積層されたアクリル樹脂シートの他方の表面に、前記方法と同様にして別の硬化層を積層することによって、シートの両表面に硬化層を有する板厚1 mmのアクリル樹脂積層体を作製した。評価結果を表9に示す。

[0149] <実施例33>

実施例16と同様にして板厚1 mmのアクリル樹脂シートを得た。このアクリル樹脂シートの上に、実施例32と同様にして硬化層を積層させることにより、両表面に硬化層を有する板厚1 mmのアクリル樹脂積層体を作製した。評価結果を表9に示す。

[0150] <実施例34>

実施例19に記載の鋳型2を用い、重合性原料を表10に示すように変更した。これら以外の条件は、実施例9と同様にして注型重合を行い、両表面に硬化層を有する板厚1 mmのアクリル樹脂積層体を作製した。評価結果を表10に示す。

[0151] <実施例35～40>

実施例19に記載の鋳型2を用いた。また、表11に示す量のシラップ、MMA及びNPG、並びにt-ヘキシルパーオキシピバレート0.3部、及び

ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.05 部を含有する重合性原料を調製した。これらの重合性原料を用いたこと以外は実施例 19 と同様にして注型重合を行い、両表面に硬化層を有する板厚 1 mm のアクリル樹脂積層体を作製した。評価結果を表 11 に示す。

[0152] <比較例 3>

シラップ 1 (70 部)、MMA 30 部、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート 0.3 部、及びジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.05 部を含有する重合性原料を調製した。この重合性原料を用いたこと、及び、実施例 19 に記載の鋳型 2 を用いたこと以外は、実施例 9 と同様にして注型重合を行い、両表面に硬化層を有する板厚 1 mm のアクリル樹脂積層体を作製した。評価結果を表 11 に示す。このアクリル樹脂積層体は、共重合体 (B) を使用していないため、耐衝撃性が低く、また、「他のビニル単量体」を使用していないため、吸湿変位量が大きかった。

[0153] <比較例 4>

実施例 19 に記載の鋳型 2 を用い、重合性原料としてシラップ 4-7 を用いた。これら以外の条件は、実施例 13 と同様にして注型重合を行い、両表面に硬化層を有する板厚 1 mm のアクリル樹脂積層体を作製した。評価結果を表 11 に示す。このアクリル樹脂積層体は、「他のビニル単量体」の使用量が多いため、耐衝撃性が低かった。

[0154]

[表1]

表1

略記号	化合物
MMA	メタクリル酸メチル
TBMA	メタクリル酸t-ブチル
IBXMA	メタクリル酸イソボルニル
IBXA	アクリル酸イソボルニル
BA	アクリル酸ブチル
NPG	ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール
EDMA	ジメタクリル酸エチレングリコール
EMA	エチレン-アクリル酸メチル共重合体
EB440H	エチレン-アクリル酸メチル共重合体(商品名レクスパールEMA、アクリル酸メチル単位含有量20%、日本ポリエチレン(株)製)
EB050S	エチレン-アクリル酸メチル共重合体(商品名レクスパールEMA、アクリル酸メチル単位含有量24%、日本ポリエチレン(株)製)
28MA07	エチレン-アクリル酸メチル共重合体(商品名ロトリルEMA、アクリル酸メチル単位含有量28%、アルケマ(株)製)
29MA03	エチレン-アクリル酸メチル共重合体(商品名ロトリルEMA、アクリル酸メチル単位含有量29%、アルケマ(株)製)
C6DA	1,6-ヘキサンジオールジアクリレート
TAS	コハク酸/トリメチロールエタン/アクリル酸のモル比1:2:4の縮合混合物
M305	ペンタエリスリトールトリアクリレート(東亜合成(株)製、商品名:アロニックスM305)
M400	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(東亜合成(株)製、商品名:アロニックスM400)
BEE	ベンゾインエチルエーテル
DAROCUR TPO	2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド(BASFジャパン(株)製、商品名)

[0155] [表2]

表2

シラップの 番号	MMA	エチレン-アクリル酸アルキル 共重合体(B-2)	
	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)
1	100	—	—
2-1	100	EB050S	0.0057
2-2	100	EB050S	0.0143
2-3	100	EB050S	0.0357
2-4	100	EB050S	0.1429
2-5	100	EB050S	0.4286
2-6	100	EB050S	0.6036
2-7	100	EB050S	0.0071
2-8	100	EB050S	0.0714

[0156]

[表3]

表3

シラップの 番号	MMA	他のビニル単量体		エチレン-アクリル酸アルキル 共重合体(B-2)	
	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)
3	58	IBXMA/IBXA/TBMA/BA	17/3/11/1	—	—
4-1	68	IBXMA/IBXA/TBMA/BA	20/3/8/1	EB050S	0.1
4-2	68	IBXMA/IBXA/TBMA/BA	20/3/8/1	EB050S	0.2
4-3	68	IBXMA/IBXA/TBMA/BA	20/3/8/1	EB440H	0.1
4-4	67	IBXMA/IBXA/TBMA/BA	20/3/8/1	EB050S	0.1
4-5	73	IBXMA/IBXA/TBMA/BA	11/2/10/1	EB050S	0.05
4-6	73	IBXMA/IBXA/TBMA/BA	11/2/10/1	EB050S	0.1
4-7	38	IBXMA/TBMA/BA	40/20/2	EB050S	0.1

[0157]

[表4]

表4

	重合性原料			アクリル樹脂シート中に おける共重合体(B-2) の含有量		アクリル樹脂シートの物性		
	MMA	EMA 1%分散液 *		種類	含有量 (質量%)	ヘーズ	全光線 透過率	50%衝撃 破壊高さ
	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)			%	%	mm
実施例1	90	EB440H	10	EB440H	0.1	1.90	91.5	400
実施例2	90	EB050S	10	EB050S	0.1	0.47	92.5	800
実施例3	90	28MA07	10	28MA07	0.1	1.03	92.5	640
実施例4	90	29MA03	10	29MA03	0.1	0.85	92.5	550
実施例5	97.5	EB050S	2.5	EB050S	0.025	0.12	92.5	233
実施例6	95	EB050S	5.0	EB050S	0.05	0.22	92.5	450
実施例7	80	EB050S	20	EB050S	0.2	0.95	92.4	>1000
実施例8	50	EB050S	50	EB050S	0.5	1.90	92.0	>1000
比較例1	100	—	—	—	0	0.05	92.6	85
比較例2	—	EB050S	100	EB050S	1.0	6.00	90.8	>1000

* MMA/EMA=99/1

[0158]

[表5]

表5

	重合性原料					アクリル樹脂シート中に おける共重合体(B-2) の含有量		アクリル樹脂シートの物性		
	シラップ1	MMA	EDMA	EMA1%分散液 *		種類	含有量 (質量%)	ヘーズ	全光線 透過率	50%衝撃 破壊高さ
	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)			%	%	mm
実施例9	70	29.5	0.03	EB050S	0.5	EB050S	0.005	0.10	92.5	160
実施例10	70	29.5	0.03	EB050S	1	EB050S	0.01	0.15	92.5	180
実施例11	70	27.5	0.03	EB050S	2.5	EB050S	0.025	0.20	92.6	250
実施例12	70	20	0.03	EB050S	10	EB050S	0.1	0.75	92.5	280

* MMA/EMA=99/1

[表6]

表6

	重合性原料				アクリル樹脂シート中に おける共重合体(B-2) の含有量		アクリル樹脂シートの物性		
	シラップ		MMA	EDMA	種類	含有量 (質量%)	ヘーズ	全光線 透過率	50%衝撃 破壊高さ
	番号	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)			%	%	mm
実施例13	2-1	70	30	0.03	EB050S	0.004	0.06	92.5	158
実施例14	2-2	70	30	0.03	EB050S	0.01	0.10	92.5	258
実施例15	2-3	70	30	0.03	EB050S	0.025	0.18	92.6	385
実施例16	2-4	70	30	0.03	EB050S	0.1	0.45	92.5	524
実施例17	2-5	70	30	0.03	EB050S	0.3	1.57	92.5	763
実施例18	2-6	70	30	0.03	EB050S	0.4225	3.33	92.6	916

[0160]

[表7]

	重合性原料				アクリル樹脂シート中に おける共重合体(B-2) の含有量		アクリル樹脂積層体の物性			
	MMA		EDMA		EMA1%分散液 *		ヘーズ	全光線 透過率	50%衝撃 破壊高さ	耐擦傷性 (Δヘーズ)
	使用量 (質量部)	90	使用量 (質量部)	—	種類	使用量 (質量部)				
実施例19	90	—	—	—	EB050S	10	0.37	92.1	350	0.1
実施例20	97.5	0.03	0.03	0.03	EB050S	2.5	0.09	92.0	416	0.1

* MMA/EMA=99/1

[表8]

表8

	重合性原料					アクリル樹脂シート中に おける共重合体(B-2) の含有量		アクリル樹脂積層体の物性			
	シラップ1		MMA		EDMA	EMA1%分散液 *		ヘーズ	全光線 透過率	50%衝撃 破壊高さ	耐擦傷性 (Δヘーズ)
	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)				
実施例21	70	29.5	0.03	EB050S	0.5	EB050S	0.005	0.11	92.0	383	0.1
実施例22	70	29	0.03	EB050S	1	EB050S	0.01	0.13	92.0	383	0.1
実施例23	70	27.5	0.03	EB050S	2.5	EB050S	0.025	0.20	92.0	451	0.1
実施例24	70	25	0.03	EB050S	5	EB050S	0.05	0.41	92.0	474	0.1
実施例25	70	20	0.03	EB050S	10	EB050S	0.1	0.66	92.1	395	0.1

* MMA/EMA=99/1

[表9]

表9

	重合性原料				アクリル樹脂シート中に おける共重合体(B-2) の含有量		アクリル樹脂積層体の物性				
	シラップ		MMA		EDMA		ヘーズ	全光線 透過率	50%衝撃 破壊高さ	耐擦傷性 (Δヘーズ)	
	番号	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)							
						種類	含有量 (質量%)	%	mm	%	
実施例26	2-7	70	30	0.03	0.03	EB050S	0.005	0.06	92.1	378	0.1
実施例27	2-2	70	30	0.03	0.03	EB050S	0.01	0.07	92.0	527	0.1
実施例28	2-3	70	30	0.03	0.03	EB050S	0.025	0.16	92.0	568	0.1
実施例29	2-8	70	30	0.03	0.03	EB050S	0.05	0.27	92.1	454	0.1
実施例30	2-4	70	30	0.03	0.03	EB050S	0.1	0.51	92.1	417	0.1
実施例31	2-5	70	30	0.03	0.03	EB050S	0.3	1.45	92.1	350	0.1
実施例32	2-3	70	30	0.03	0.03	EB050S	0.025	0.18	92.0	250	0.1
実施例33	2-4	70	30	0.03	0.03	EB050S	0.1	0.45	92.0	300	0.1

[0163]

[表10]

重合性原料		アクリル樹脂シート中に おける共重合体(B-2) の含有量		アクリル樹脂積層体の物性					
				ヘーズ	全光線 透過率	50%衝撃 破壊高さ	耐擦傷性 (Δヘーズ)	吸湿 変位量	
シラップ3		EMA1%分散液 *							
使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)	種類	含有量 (質量%)	%	mm	%	mm	mm
100	EB050S	10	EB050S	0.1	0.40	400	0.1	43	
実施例34									

* MMA/EMA=99/1

[表11]

表11

	重合性原料				アクリル樹脂シート中に おける共重合体(B-2) の含有量		アクリル樹脂積層体の物性				
	シラップ		MMA	NPG	種類	含有量 (質量%)	ヘーズ	全光線 透過率	50%衝撃 破壊高さ	耐擦傷性 (Δ ヘーズ)	吸湿 変位量
	番号	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)							
実施例35	4-1	100	—	—	EB050S	0.1	0.60	92.0	420	0.1	42
実施例36	4-2	100	—	—	EB050S	0.2	1.10	92.0	510	0.1	43
実施例37	4-3	100	—	—	EB440H	0.1	0.70	92.0	300	0.1	41
実施例38	4-4	99	—	1	EB050S	0.1	0.60	92.0	410	0.1	38
実施例39	4-5	97	—	3	EB050S	0.05	0.20	92.0	360	0.1	36
実施例40	4-6	97	—	3	EB050S	0.1	0.30	92.0	450	0.1	35
比較例3	1	70	30	—	—	—	0.06	92.0	190	0.1	55
比較例4	4-7	100	—	—	EB050S	0.1	0.80	91.0	55	0.1	35

符号の説明

- [0165] 1 シート試験片
- 2 シート試験片の固定されていない端部

3 シート試験片の固定治具

L 1 シート試験片の固定部の長さ（50 mm）

産業上の利用可能性

[0166] 本発明のアクリル樹脂シート及びアクリル樹脂積層体は、ディスプレイ前面板等の光学用途に適している。

請求の範囲

- [請求項1] メタクリル酸メチル単位を有するアクリル重合体（A）100質量部及びオレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）0.002～0.7質量部を含有するアクリル樹脂組成物。
- [請求項2] メタクリル酸メチル単位を有するアクリル重合体（A）が、メタクリル酸メチル単位50～100質量%及び他のビニル単量体単位0～50質量%を含有するアクリル重合体（A-1）である請求項1に記載のアクリル樹脂組成物。
- [請求項3] オレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）が、エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）である請求項2に記載のアクリル樹脂組成物。
- [請求項4] エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）が、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）である請求項3に記載のアクリル樹脂組成物。
- [請求項5] 前記他のビニル単量体単位が、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、炭素数3～10の直鎖又は分岐の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、及び分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体単位から選ばれる少なくとも1種である請求項2又は3に記載のアクリル樹脂組成物。
- [請求項6] 前記他のビニル単量体単位が、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、炭素数3～10の直鎖又は分岐の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、及び分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体単位から選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載のアクリル樹脂組成物。
- [請求項7] アクリル重合体（A-1）100質量部に対するエチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）の含有量が0.02～0.5質量部である請求項4に記載のアクリル樹脂組成物。

[請求項8] エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－2）中のアクリル酸アルキル単位の含有量が15～40質量％である請求項4、6及び7のいずれかの一項に記載のアクリル樹脂組成物。

[請求項9] 請求項1、2、3、4、6及び7のいずれかの一項に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（A）又はアクリル重合体（A－1）中にオレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）、エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B－1）又はエチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－2）が分散されているアクリル樹脂シート。

[請求項10] 請求項5に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（A－1）中にオレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）又はエチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B－1）が分散されているアクリル樹脂シート。

[請求項11] 請求項8に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（A－1）中にエチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－2）が分散されているアクリル樹脂シート。

[請求項12] J I S K 7 1 3 6に基づくヘーズ値が0.5％以下で、以下に示す条件における落球試験においてJ I S K 7 2 1 1に基づく50％衝撃破壊高さが350mm以上で、板厚が2mm以下である、アクリル樹脂シート。

＜落球試験方法＞

試験片サイズ；一辺50mmの正方形、

支持台サイズ；直径20mmの円形の穴が空いた5mm厚のアクリル板、

落球サイズ；ステンレス鋼製の球（球径20.0mmφ、質量35.9g）、

測定雰囲気の温度；23℃、

測定雰囲気の相対湿度；50％、

測定前の試験片の測定雰囲気中での放置時間；24 h r 以上、
試験方法；J I S K 7 2 1 1 - 1 記載の試験手順に従う。支持台の穴の中心と試験片の中心が一致するように、支持台の上に試験片を置き、試験片の左右2辺をセロファンテープで支持台に固定し、温度23℃、相対湿度50%の条件下、ステンレス鋼製の球を試験片の中央に落下させる。落下高さは25 mm単位で変更し、各落下高さにおける試験数は20とする。

[請求項13] 請求項12に記載のアクリル樹脂シートであって、以下に記載の方法によって測定される吸湿変位量 y が45 mm以下であるアクリル樹脂シート。

＜吸湿変位量の測定方法＞

長さ200 mm及び幅50 mmのシート試験片を、その一方の端部（長さ50 mm）を水平状態に固定した状態で温度85℃及び相対湿度85%の環境下に24時間保持し、次いでシート試験片の固定されていない他方の端部の鉛直方向のたわみ量（吸湿変位量） y を測定する。

[請求項14] 請求項1、2、3、4、6及び7のいずれかの一項に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（A）又はアクリル重合体（A-1）中にオレフィン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）、エチレン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）又はエチレン-アクリル酸アルキル共重合体（B-2）が分散されている請求項12記載のアクリル樹脂シート。

[請求項15] 請求項5に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（A-1）中にオレフィン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）又はエチレン-（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）が分散されている請求項12記載のアクリル樹脂シート。

[請求項16] 請求項8に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートで

あって、アクリル重合体（A－1）中にエチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－2）が分散されている請求項１２記載のアクリル樹脂シート。

[請求項17] 請求項５に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（A－1）中にオレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）又はエチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B－1）が分散されている請求項１３記載のアクリル樹脂シート。

[請求項18] 請求項６に記載のアクリル樹脂組成物を含むアクリル樹脂シートであって、アクリル重合体（A－1）中にエチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－2）が分散されている請求項１３記載のアクリル樹脂シート。

[請求項19] 重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－2）とを含む原料組成物（１）、又は、該単量体成分（a）の一部を重合して得られたシラップ（１）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－2）とを含む原料組成物（２）を用い、

所定間隔で対向配置された２枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離する、請求項１０～１３及び請求項１５～１８のいずれかの一項に記載のアクリル樹脂シートの製造方法。

[請求項20] 重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－2）とを含む原料組成物（１）、又は、該単量体成分（a）の一部を重合して得られたシラップ（１）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－2）

とを含む原料組成物（２）を用い、

所定間隔で対向配置された２枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離する、請求項９に記載のアクリル樹脂シートの製造方法。

[請求項21]

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－２）とを含む原料組成物（１）、又は、該単量体成分（a）の一部を重合して得られたシラップ（１）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－２）とを含む原料組成物（２）を用い、

所定間隔で対向配置された２枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離する、請求項１４に記載のアクリル樹脂シートの製造方法。

[請求項22]

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－２）とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ（２）を含む原料組成物（３）を用い、

所定間隔で対向配置された２枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を鋳型から剥離する、請求項１０～１３及び請求項１５～１８のいずれかの一項に記載のアクリル樹脂シートの製造方法。

[請求項23]

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B－２）とを含有する混

合物の一部を重合して得られたシラップ（２）を含む原料組成物（３）を用い、

所定間隔で対向配置された２枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を鋳型から剥離する、請求項９に記載のアクリル樹脂シートの製造方法。

[請求項24] 重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ（２）を含む原料組成物（３）を用い、

所定間隔で対向配置された２枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を鋳型から剥離する、請求項１４に記載のアクリル樹脂シートの製造方法。

[請求項25] メタクリル酸メチル単位５０～１００質量％及び他のビニル単量体単位０～５０質量％を有するアクリル重合体（A-1）と、オレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）とを含有するアクリル樹脂組成物を使用して得られるアクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面に硬化層が積層されたアクリル樹脂積層体。

[請求項26] オレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B）が、エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）である請求項２５に記載のアクリル樹脂積層体。

[請求項27] エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（B-1）が、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）である請求項２６に記載のアクリル樹脂積層体。

[請求項28] 前記他のビニル単量体単位が、炭素数６～２０の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、炭素数３～１０の直鎖又

は分岐の炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル単位、及び分子中に２個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体単位から選ばれる少なくとも１種である請求項２５に記載のアクリル樹脂積層体。

[請求項29] オレフィンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（Ｂ）が、エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（Ｂ－１）である請求項２８に記載のアクリル樹脂積層体。

[請求項30] エチレンー（メタ）アクリル酸アルキル共重合体（Ｂ－１）が、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（Ｂ－２）である請求項２９に記載のアクリル樹脂積層体。

[請求項31] 前記アクリル樹脂組成物中のアクリル重合体（Ａ－１）１００質量部に対するエチレンーアクリル酸アルキル共重合体（Ｂ－２）の含有量が０．００２～０．７質量部である請求項２７に記載のアクリル樹脂積層体。

[請求項32] 前記アクリル樹脂組成物中のアクリル重合体（Ａ－１）１００質量部に対するエチレンーアクリル酸アルキル共重合体（Ｂ－２）の含有量が０．００２～０．７質量部である請求項３０に記載のアクリル樹脂積層体。

[請求項33] 前記アクリル樹脂組成物中のアクリル重合体（Ａ－１）１００質量部に対するエチレンーアクリル酸アルキル共重合体（Ｂ－２）の含有量が０．０１～０．１質量部である請求項３１に記載のアクリル樹脂積層体。

[請求項34] 請求項１２、１３及び１５～１８のいずれかの一項に記載のアクリル樹脂シート of の少なくとも一方の表面に硬化層が積層されたアクリル樹脂積層体。

[請求項35] 請求項１４に記載のアクリル樹脂シート of の少なくとも一方の表面に硬化層が積層されたアクリル樹脂積層体。

[請求項36] 鋳型として、所定間隔で対向配置された２枚の板状体とその縁部に

配置された封止材料とによって形成され、かつ、少なくとも一方の板状体の鋳型内表面上に硬化層が形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（1）、又は、該単量体成分（a）の一部を重合して得られたシラップ（1）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（2）を用いること、並びに、

下記の工程1及び工程2を含む、請求項27、31、33及び35のいずれかの一項に記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成すると共に、このシート状重合体に前記硬化層を転写して積層体を生成する工程。

〔工程2〕；該積層体を該鋳型から剥離する工程。

[請求項37]

鋳型として、所定間隔で対向配置された2枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成され、かつ、少なくとも一方の板状体の鋳型内表面上に硬化層が形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（1）、又は、該単量体成分（a）の一部を重合して得られたシラップ（1）と、エチレンーアクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含む原料組成物（2）を用いること、並びに、

下記の工程1及び工程2を含む、請求項34に記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成すると共に、このシート状重合体に前記硬化層を転写して積層体を生成する工程。

〔工程 2〕；該積層体を該鋳型から剥離する工程。

[請求項38]

鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分 (a) と、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体 (B-2) とを含む原料組成物 (1)、又は、該単量体成分 (a) の一部を重合して得られたシラップ (1) と、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体 (B-2) とを含む原料組成物 (2) を用いること、並びに、

下記の工程 1 及び工程 2 を含む、請求項 27、31、33 及び 35 のいずれかの一項に記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離してアクリル樹脂シートを得る工程。

〔工程 2〕；該アクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面上に硬化性組成物を塗布し、硬化することによって硬化層を形成して積層体を生成する工程。

[請求項39]

鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分 (a) と、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体 (B-2) とを含む原料組成物 (1)、又は、該単量体成分 (a) の一部を重合して得られたシラップ (1) と、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体 (B-2) とを含む原料組成物 (2) を用いること、並びに、

下記の工程 1 及び工程 2 を含む、請求項 34 に記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させて

シート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離してアクリル樹脂シートを得る工程。

〔工程 2〕；該アクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面上に硬化性組成物を塗布し、硬化することによって硬化層を形成して積層体を生成する工程。

〔請求項 40〕 鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成され、かつ、少なくとも一方の板状体の鋳型内表面上に硬化層が形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ（2）を含む原料組成物（3）を用いること、並びに、

下記の工程 1 及び工程 2 を含む、請求項 27、31、33 及び 35 のいずれかの一項に記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成すると共に、このシート状重合体に前記硬化層を転写して積層体を生成する工程。

〔工程 2〕；該積層体を該鋳型から剥離する工程。

〔請求項 41〕 鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成され、かつ、少なくとも一方の板状体の鋳型内表面上に硬化層が形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ（2）を含む原料組成物（3）を用いること、並びに、

下記の工程 1 及び工程 2 を含む、請求項 34 に記載のアクリル樹脂

積層体の製造方法。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成すると共に、このシート状重合体に前記硬化層を転写して積層体を生成する工程。

〔工程 2〕；該積層体を該鋳型から剥離する工程。

[請求項42] 鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ（2）を含む原料組成物（3）を用いること、並びに、

下記の工程 1 及び工程 2 を含む、請求項 27、31、33 及び 35 のいずれかの一項に記載のアクリル樹脂積層体の製造方法。

〔工程 1〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離してアクリル樹脂シートを得る工程。

〔工程 2〕；該アクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面上に硬化性組成物を塗布し、硬化することによって硬化層を形成して積層体を生成する工程。

[請求項43] 鋳型として、所定間隔で対向配置された 2 枚の板状体とその縁部に配置された封止材料とによって形成された鋳型を用いること、

重合性原料として、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチル及び他のビニル単量体を有する単量体混合物を含む単量体成分（a）と、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体（B-2）とを含有する混合物の一部を重合して得られたシラップ（2）を含む原料組成物（3）を用いること、並びに、

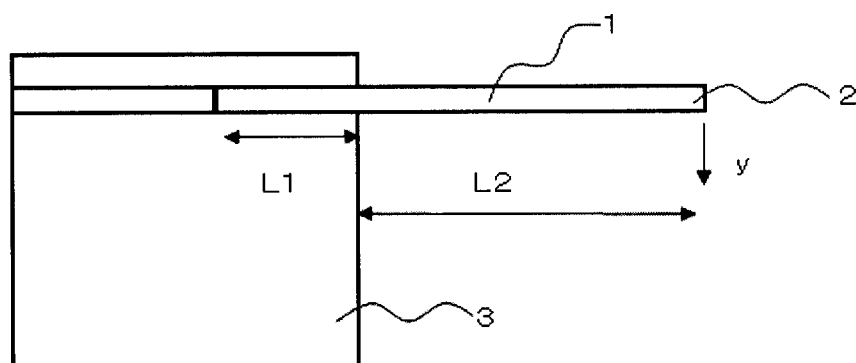
下記の工程 1 及び工程 2 を含む、請求項 34 に記載のアクリル樹脂

積層体の製造方法。

〔工程１〕；前記鋳型内に前記重合性原料を注入して重合硬化させてシート状重合体を生成し、このシート状重合体を該鋳型から剥離してアクリル樹脂シートを得る工程。

〔工程２〕；該アクリル樹脂シートの少なくとも一方の表面上に硬化性組成物を塗布し、硬化することによって硬化層を形成して積層体を生成する工程。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/04(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F2/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F255/02(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/14, C08F2/00-2/60, C08F251/00-255/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-45407 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 16 February 2006 (16.02.2006), claims 1 to 11; paragraph [0066], comparative example 5 (Family: none)	1-7, 9, 10 8, 11-43
X A	JP 2000-246845 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 September 2000 (12.09.2000), claims 1 to 13; paragraphs [0075] to [0077] & US 6652985 B1 & DE 10010533 A	25, 26, 28, 29 1-24, 27, 30-43
X A	JP 10-95885 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 April 1998 (14.04.1998), claims 1 to 5; paragraphs [0035] to [0041] (Family: none)	25-30 1-24, 31-43

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 August, 2012 (07.08.12)

Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061756

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-144308 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 July 1985 (30.07.1985), claims 1, 2 (Family: none)	1-43
A	JP 60-147407 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 August 1985 (03.08.1985), claims 1 to 3 (Family: none)	1-43
A	JP 2001-192523 A (Japan U-Pica Co., Ltd.), 17 July 2001 (17.07.2001), claims 1 to 6 (Family: none)	1-43
A	JP 2004-263135 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 September 2004 (24.09.2004), claims 1 to 8 (Family: none)	1-43
A	JP 9-302010 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 25 November 1997 (25.11.1997), claims 1 to 3 & TW 438819 B	1-43
A	JP 5-269946 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 19 October 1993 (19.10.1993), claims 1 to 3 (Family: none)	1-43
A	JP 5-65385 A (Okamoto Industries, Inc.), 19 March 1993 (19.03.1993), claims 1, 2 (Family: none)	1-43

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L33/04(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F2/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i,
C08F255/02(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L 1/00-101/14, C08F2/00-2/60, C08F251/00-255/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2006-45407 A (松下電工株式会社) 2006.02.16, 請求項 1 - 1 1, 【0 0 6 6】の比較例 5 (ファミリーなし)	1-7, 9, 10 8, 11-43
X A	JP 2000-246845 A (住友化学工業株式会社) 2000.09.12, 請求項 1 - 1 3, 【0 0 7 5】 - 【0 0 7 7】 & US 6652985 B1 & DE 10010533 A	25, 26, 28, 29 1-24, 27, 30-43

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 10-95885 A (三菱化学株式会社) 1998.04.14, 請求項 1 - 5, 【0035】 - 【0041】 (ファミリーなし)	25-30 1-24, 31-43
A	JP 60-144308 A (三菱レイヨン株式会社) 1985.07.30, 特許請求の範囲 1, 2 (ファミリーなし)	1-43
A	JP 60-147407 A (三菱レイヨン株式会社) 1985.08.03, 特許請求の範囲 1 - 3 (ファミリーなし)	1-43
A	JP 2001-192523 A (日本ユピカ株式会社) 2001.07.17, 請求項 1 - 6 (ファミリーなし)	1-43
A	JP 2004-263135 A (三菱レイヨン株式会社) 2004.09.24, 請求項 1 - 8 (ファミリーなし)	1-43
A	JP 9-302010 A (株式会社日本触媒) 1997.11.25, 請求項 1 - 3 & TW 438819 B	1-43
A	JP 5-269946 A (三菱油化株式会社) 1993.10.19, 請求項 1 - 3 (ファミリーなし)	1-43
A	JP 5-65385 A (オカモト株式会社) 1993.03.19, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-43