



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117083341 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 17

(21) 申请号 202280024990.5

(22) 申请日 2022.03.29

(30) 优先权数据

2021-056237 2021.03.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/015734 2022.03.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/210806 JA 2022.10.06

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 穴吹瑞树 江头巧 白鸟和矢

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 赵青

(51) Int.Cl.

C08L 33/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书39页

(54) 发明名称

树脂组合物、膜、层叠膜和层叠体

(57) 摘要

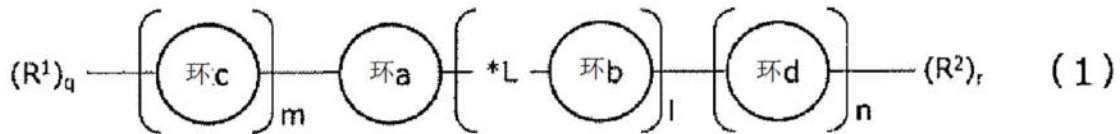
本发明提供能够减少成为膜的外观不良的鱼眼、具有良好的消光外观、成型时的热稳定性高、可稳定生产、进而透明性优异、可用于各种用途的树脂组合物及其膜。所述树脂组合物含有：至少具有小于0°C的T_g的含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)、具有30°C以上的T_g且具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)、以及化合物(D)，上述化合物(D)在分子内含有环结构和具有反应性基团的基团，与环结构对应的范德瓦尔斯体积的合计V^{Ring} [Å³]和化合物(D)的分子量X满足以下的式(3)。0.34 ≤ V^{Ring}/X ····式(3)。

1. 一种树脂组合物, 含有: 至少具有小于0℃的T_g的含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)、具有30℃以上的T_g且具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)、以及化合物(D),

所述化合物(D)在分子内含有环结构和具有反应性基团的基团, 与环结构对应的范德瓦尔斯体积的合计V^{Ring}和化合物(D)的分子量X满足以下的式(3), V^{Ring}的单位为Å³,

$$0.34 \leq V^{\text{Ring}}/X \quad \text{式(3)}。$$

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 所述化合物(D)为下述通式(1)表示的化合物,



通式(1)中,

*L为直接键合或不具有环结构的二价基团,

环a、环b、环c和环d各自独立地为可以具有没有环结构的取代基的二价基团,

l表示0或1,

m和n各自独立地为0以上的整数,

q和r为1以上的整数,

R¹和R²为具有反应性基团的基团, q为2以上时, 2个以上的R¹分别为相同的基团或不同的基团, r为2以上时, 2个以上的R²分别为相同的基团或不同的基团。

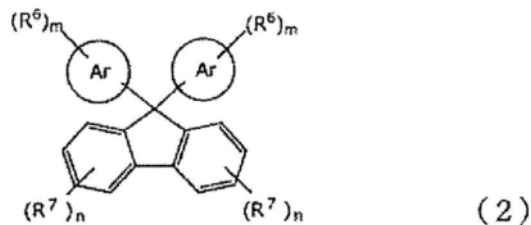
3. 根据权利要求2所述的树脂组合物, 其中, 所述式(1)中, R¹和R²为选自羧基、羟基、酸酐基、环氧基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基、氰基和亚胺基中的一个。

4. 根据权利要求2或3所述的树脂组合物, 其中, 所述式(1)中, 环a选自亚苄基、亚苯基或环己基, 环b、c和d为选自亚苯基、亚萘基或环己基中的一个, m=0~2, n=0~2, q=1或2, r=1或2的整数。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物, 其中, 所述化合物(D)的空气气氛下的5%重量减少温度为300℃以上。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物, 其中, 所述化合物(D)为茛化合物。

7. 根据权利要求6所述的树脂组合物, 其中, 所述茛化合物为选自下述通式(2)表示的化合物组中的至少一种, 所述茛化合物的含量为0.5~8.0质量%,



式(2)中, 环Ar表示(m+1)价的芳香族烃环, R⁶表示具有反应性基团的基团, m表示1以上的整数, R⁷表示直链状或支链状的烷基, n表示0以上的整数。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的树脂组合物, 其中, 相对于所述含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)、任意存在的不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C)、所述具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的合计100质量份, 所述具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的

含量为0.9~40质量份。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的树脂组合物,其中,所述具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)所具有的反应性基团为选自羧基、羟基、酸酐基、环氧基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基、氰基和亚胺基中的一个。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的树脂组合物,其中,依据JIS K7210在温度240℃、负荷49N的条件下测定的保持时间20分钟的熔体流动速率M2与依据JIS K7210在温度240℃、负荷49N的条件下测定的保持时间4分钟的熔体流动速率M1之比即MFR保持率M2/M1为0.85~1.15。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的树脂组合物,其用于消光膜。

12. 一种膜,由权利要求1~11中任一项所述的树脂组合物构成,在膜的至少一方具有60°表面光泽度即Gs60°小于100%的表面。

13. 根据权利要求12所述的膜,其中,厚度为1~500μm。

14. 根据权利要求12所述的膜,其中,厚度40μm的膜的每0.5m²的鱼眼数小于500个。

15. 根据权利要求12所述的膜,其中,厚度40μm的膜的每0.5m²的鱼眼数小于400个。

16. 一种丙烯酸消光树脂层叠膜,具有由权利要求1~11中任一项所述的树脂组合物构成的消光丙烯酸树脂层与透明丙烯酸树脂层的层叠结构。

17. 一种层叠体,是将权利要求16的丙烯酸消光树脂层叠膜进一步层叠于基材而成的。

树脂组合物、膜、层叠膜和层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、膜、层叠膜和层叠体。

背景技术

[0002] 丙烯酸树脂制的成型体由于透明性优异,具有美丽的外观和耐候性,因此在电器部件、车辆部件、光学用部件、装饰品、广告牌等用途中广泛使用。特别是,由包含含橡胶聚合物的丙烯酸树脂组合物构成的丙烯酸树脂成型体被广泛利用。

[0003] 这样的含橡胶聚合物例如由乳液聚合法等制造。即,利用乳液聚合法等来制造聚丁二烯胶乳、苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物胶乳、含有橡胶的丙烯酸系接枝共聚物胶乳等,对这些胶乳进行盐析、酸析凝固、喷雾干燥或冷冻干燥等处理来分离回收粉体状聚合物。

[0004] 该粉体状的聚合物通常在复合工序中适当地添加配合剂,使用单轴挤出机、双轴挤出机等进行熔融混炼并挤出成线料,利用冷切法、热切法等进行切割而制成粒料。接着,将该粒料供给至带有T型模头的挤出机、成型机等而加工成丙烯酸树脂成型体。

[0005] 膜状的丙烯酸树脂成型体(以下,称为“丙烯酸树脂膜”)利用透明性、耐候性、柔软性、加工性优异这样的特点,层叠于各种树脂成型品、木工产品和金属成型品的表面。

[0006] 作为对树脂成型品的表面进行装饰的方法,代替涂布,广泛使用下列方法:将利用印刷等装饰的膜插入到注射成型模具内、进行注射成型后仅将装饰层转印到成型体表面后剥下膜的转印法;将进行装饰的膜作为树脂成型体的最表面残留于成型体的嵌件成型法;与注射成型同时实施装饰的模内成型法;将膜层压于注射成型体表面的方法等。

[0007] 作为这些装饰用膜,一直使用丙烯酸树脂膜,近年来,要求使实施印刷后的丙烯酸树脂膜的表面为消光状态,附加高级感、深浅感等设计性、装饰性,专利文献1中记载了一种用于应对这样用途的丙烯酸消光树脂膜。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:W02019/244791号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2020-180184号公报

发明内容

[0012] 然而,根据本发明人进行的研究,在专利文献1的膜中存在如下课题:容易产生由作为消光剂使用的具有反应性基团的聚合物的分散不良、热劣化物引起的被称为鱼眼的缺陷多发的不良情况,难以形成外观不良少的膜。

[0013] 另外,专利文献2中记载了一种在作为与丙烯酸消光树脂膜不同的用途的光学用途中透明性、力学特性、弹性模量优异的(甲基)丙烯酸树脂组合物。

[0014] 本发明的课题鉴于上述实际情况,在于提供能够减少作为膜的外观不良的鱼眼、具有良好的消光外观、成型时的热稳定性高、能够稳定生产、进而透明性优异、可用于各种

用途的丙烯酸消光树脂组合物及其膜。

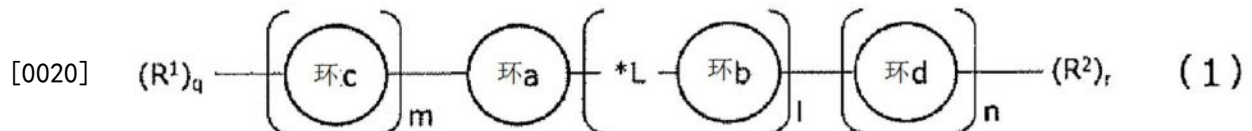
[0015] 本发明人为了解决上述课题而进行了深入研究, 结果发现: 通过在包含含有丙烯酸系橡胶的聚合物 (A) 和具有反应性基团的丙烯酸系聚合物 (B) 的丙烯酸树脂组合物中添加至少一种以上的满足式 (3) 的化合物 (D) 而得到能够减少作为膜的外观不良的鱼眼且细腻的消光性、透明性、热稳定性优异的树脂组合物、使用该树脂组合物的膜、层叠膜和层叠体, 从而完成了以下发明。

[0016] $0.34 \leq V^{\text{Ring}}/X \cdot \cdot \cdot$ 式 (3)

[0017] [1] 一种树脂组合物, 含有: 至少具有小于 0°C 的 T_g 的含有丙烯酸系橡胶的聚合物 (A), 具有 30°C 以上的 T_g 且具有反应性基团的丙烯酸系聚合物 (B), 和化合物 (D); 上述化合物 (D) 在分子内含有环结构和具有反应性基团的基团, 与环结构对应的范德瓦尔斯体积的合计 $V^{\text{Ring}} [\text{\AA}^3]$ 和化合物 (D) 的分子量 X 满足以下的式 (3)。

[0018] $0.34 \leq V^{\text{Ring}}/X \cdot \cdot \cdot$ 式 (3)

[0019] [2] 根据 [1] 所述的树脂组合物, 其中, 上述化合物 (D) 为下述通式 (1) 表示的化合物。



[0021] 通式 (1) 中,

[0022] *L 为直接键合或不具有环结构的二价基团,

[0023] 环a、环b、环c和环d各自独立地为可以具有不具有环结构的取代基的二价基团,

[0024] l 表示 0 或 1,

[0025] m 和 n 各自独立地为 0 以上的整数,

[0026] q 和 r 为 1 以上的整数,

[0027] R^1 和 R^2 为具有反应性基团的基团, q 为 2 以上时, 2 个以上的 R^1 可以分别为相同的基团, 也可以为不同的基团, r 为 2 以上时, 2 个以上的 R^2 可以分别为相同的基团, 也可以为不同的基团。

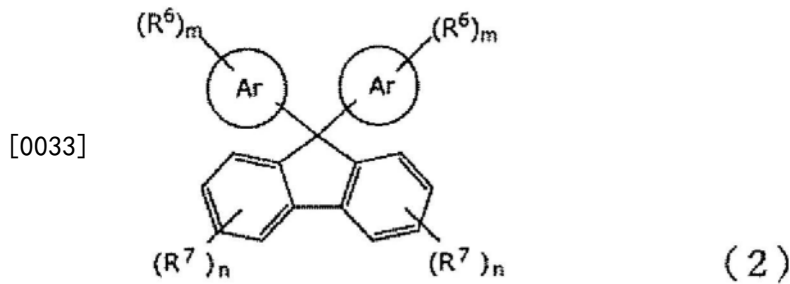
[0028] [3] 根据 [2] 所述的树脂组合物, 其中, 上述式 (1) 中, R^1 和 R^2 为选自羧基、羟基、酸酐基、环氧基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基、氰基和亚胺基中的一个。

[0029] [4] 根据 [2] 或 [3] 所述的树脂组合物, 其中, 上述式 (1) 中, 环a选自亚苄基、亚苯基或环己基, 环b、c和d为选自亚苯基、亚萘基或环己基中的一个, $m=0 \sim 2$, $n=0 \sim 2$, $q=1$ 或 2 , $r=1$ 或 2 的整数。

[0030] [5] 根据 [1] ~ [4] 中任一项所述的树脂组合物, 其中, 上述化合物 (D) 的空气气氛下的 5% 重量减少温度为 300°C 以上。

[0031] [6] 根据 [1] ~ [5] 中任一项所述的树脂组合物, 其中, 上述化合物 (D) 为茛化合物。

[0032] [7] 根据 [6] 所述的树脂组合物, 其中, 上述茛化合物为选自下述通式 (2) 表示的化合物组中的至少一种, 上述茛化合物的含量为 0.5 ~ 8.0 质量%。



[0034] [式(2)中,环Ar表示(m+1)价的芳香族烃环, R^6 表示具有反应性基团的基团,m表示1以上的整数。 R^7 表示直链状或支链状的烷基,n表示0以上的整数。]

[0035] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的树脂组合物,其中,上述具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的含量相对于上述含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)、任意存在的不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C)、上述具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的合计100质量份为0.9~40质量份。

[0036] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的树脂组合物,其中,上述具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)所具有的反应性基团为选自羧基、羟基、酸酐基、环氧基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基、氰基和亚胺基中的一个。

[0037] [10]根据[1]~[9]中任一项所述的树脂组合物,其中,依据JIS K7210在温度240℃、负荷49N的条件下测定的保持时间20分钟的熔体流动速率(M2)与依据JIS K7210在温度240℃、负荷49N的条件下测定的保持时间4分钟的熔体流动速率(M1)之比即MFR保持率(M2/M1)为0.85~1.15。

[0038] [11]根据[1]~[10]中任一项所述的树脂组合物,其为消光膜用。

[0039] [12]一种膜,由[1]~[11]中任一项所述的树脂组合物构成,在膜的至少一方具有60°表面光泽度(Gs60°)小于100%的表面。

[0040] [13]根据[12]所述的膜,其中,厚度为1~500 μm 。

[0041] [14]根据[12]所述的膜,其中,厚度40 μm 的膜的每0.5 m^2 的鱼眼数小于500个。

[0042] [15]根据[12]所述的膜,其中,厚度40 μm 的膜的每0.5 m^2 的鱼眼数小于400个。

[0043] [16]一种丙烯酸消光树脂层叠膜,具有由[1]~[11]中任一项所述的树脂组合物构成的消光丙烯酸树脂层与透明丙烯酸树脂层的层叠结构。

[0044] [17]一种层叠体,是将[16]的丙烯酸消光树脂层叠膜进一步层叠在基材上而得的。

[0045] 根据本发明,可提供能够减少作为膜的外观不良的鱼眼、具有良好的消光外观、成型时的热稳定性高、能够稳定生产、进而透明性优异、可用于各种用途的树脂组合物、使用该树脂组合物的膜、层叠膜和层叠体。

具体实施方式

[0046] 以下,对本发明的方式进行详细说明,但本发明的范围并不拘束于这些说明,除了以下的例示以外,也可以在不损害本发明主旨的范围内适当地变更而实施。

[0047] 本说明书中,只要没有特别说明,“ $\Delta \sim \Delta\Delta$ ”的记载就表示“ Δ 以上 $\Delta\Delta$ 以下”。另外,“(甲基)丙烯酸酯”表示“丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯”。

[0048] <树脂组合物>

[0049] 本发明的树脂组合物(以下,有时称为“丙烯酸树脂组合物”)包含含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)、具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)、化合物(D)。

[0050] (含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A))

[0051] 将分子结构上在分子内具有交联点而成为三维网络结构的交联橡胶或含有硫化橡胶的聚合物在本说明书中称为“含橡胶聚合物”。这里所说的“橡胶”定义为相当于含有丙烯酸橡胶的聚合物(A)的丙酮不溶物的聚合物。后述的制造例1~3中,作为凝胶含有率记载该丙酮不溶物的测定值。

[0052] 含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)是以玻璃化转变温度(以下,也称为“Tg”)小于0°C的弹性聚合物(I-A)和Tg高于20°C的硬质聚合物(I-B)为基本结构的多层结构的橡胶。

[0053] 含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)优选为至少具有小于0°C的Tg的含有丙烯酸系橡胶的聚合物。这里,“至少具有小于0°C的Tg”是指在含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)具有多个Tg的情况下至少一个Tg小于0度,以及含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)表现出单独的Tg的情况下该Tg小于0度。

[0054] 弹性聚合物(I-A)的Tg优选-60°C以上,另一方面,优选-10°C以下。

[0055] 硬质聚合物(I-B)的Tg优选60°C以上,另一方面,优选150°C以下。

[0056] 应予说明,Tg使用各单体成分的均聚物的Tg的值(记载于聚合物手册[Polymer Handbook, J. Brandrup, Interscience, 1989])由FOX公式而算出。

[0057] 另外,Tg也可以利用以下的方法进行测定。首先,将丙烯酸树脂组合物熔融成型为片状,切出厚度1mm、宽度6mm、长度65mm的尺寸的试验片。使用动态粘弹性测量仪,依据ISO6721-4,在初始卡盘间距离2cm、测定频率0.1Hz、测定温度范围-90~150°C、升温速度2°C/分钟、氮气流200mL/分钟的条件,在拉伸模式下测定上述试验片的储能弹性模量(E')和损耗弹性模量(E''),由公式 $\tan\delta = E''/E'$ 算出各温度下的tan δ (损耗角正切)。接下来,如果将tan δ 的值相对于温度绘制曲线,则出现二个以上的峰。将其中的最低温侧出现的峰所对应的温度作为弹性聚合物(I-A)的Tg。另外,在高于20°C的温度下出现的峰中,将与tan δ 的值最大的峰对应的温度作为硬质聚合物(I-B)的Tg。应予说明,硬质聚合物(I-B)优选为含有丙烯酸系橡胶的聚合物的最外层。

[0058] 作为本发明中的含有丙烯酸橡胶的聚合物(A),例如,可举出至少将公知的丙烯酸烷基酯和/或甲基丙烯酸烷基酯以及接枝交叉剂作为聚合物的构成成分的含橡胶多级聚合物。

[0059] 作为含橡胶多级聚合物的具体例,可举出将至少以酯基的碳原子数为1~8的丙烯酸烷基酯和/或酯基的碳原子数为1~4的甲基丙烯酸烷基酯以及接枝交叉剂为聚合物的构成成分的弹性聚合物(I-A)、至少以酯基的碳原子数为1~4的甲基丙烯酸烷基酯为聚合物的构成成分的硬质聚合物(I-B)依次聚合而形成的多级聚合物。

[0060] 作为弹性聚合物(I-A),例如,是以酯基的碳原子数为1~8的丙烯酸烷基酯和/或酯基的碳原子数为1~4的甲基丙烯酸烷基酯(A1)(以下称为“成分(A1)”)、根据需要使用的其它单体(A2)(以下称为“成分(A2)”)、根据需要使用的多官能性单体(A3)(以下称为“成分(A3)”)、以及接枝交叉剂(A4)(以下称为“成分(A4)”)作为构成成分的聚合物,且为聚合含橡胶多级聚合物时最初被聚合的聚合物。

[0061] 成分(A1)中,酯基的碳原子数为1~8的丙烯酸烷基酯可以为直链状、支链状中的

任一种。作为其具体例,可举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。这些之中,优选Tg低的丙烯酸烷基酯,更优选丙烯酸丁酯。

[0062] 成分(A1)中,酯基的碳原子数为1~4的甲基丙烯酸烷基酯可以为直链状、支链状中的任一种。作为其具体例,可举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0063] 从柔软性、透明性和加工性的方面出发,成分(A1)相对于成分(A1)~(A4)的合计100质量%,优选使用60~100质量%。

[0064] 作为成分(A2),例如,可举出酯基的碳原子数9以上的丙烯酸烷基酯、具有碳原子数4以下的烷氧基的丙烯酸酯、丙烯酸氰基乙酯等丙烯酸烷基酯单体;丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸、苯乙烯、烷基取代苯乙烯、(甲基)丙烯腈。

[0065] 从柔软性的方面出发,成分(A2)相对于成分(A1)~(A4)的合计100质量%,优选使用0~40质量%。

[0066] 作为成分(A3),例如,可举出乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯等亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯;二乙烯基苯、三乙烯基苯等聚乙烯基苯。

[0067] 从柔软性的方面出发,成分(A3)相对于成分(A1)~(A4)的合计100质量%,优选使用0~10质量%。

[0068] 作为成分(A4),例如,可举出共聚性的 α,β -不饱和羧酸或二羧酸的烯丙酯、甲基烯丙酯或巴豆酯;三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯。这些之中,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或富马酸的烯丙酯,更优选甲基丙烯酸烯丙酯。

[0069] 成分(A4)主要是其酯的共轭不饱和键远早于烯丙基、甲基烯丙基或巴豆基发生反应,进行化学键合。

[0070] 从柔软性的方面出发,成分(A4)相对于成分(A1)~(A4)的合计100质量%,优选使用0.1~5质量%,更优选0.5~2质量%。这些范围的下限值在接枝键的有效量的方面上具有意义。另外,上限值在适当抑制与接下来聚合形成的聚合物的反应量、防止橡胶弹性体的弹性降低的方面上具有意义。

[0071] 从柔软性、透明性和加工性的方面出发,含橡胶多级聚合物中的弹性聚合物(I-A)的含有率优选5~70质量%,更优选5~50质量%。

[0072] 弹性聚合物(I-A)可以分成2步以上进行聚合。分成2步以上进行聚合时,可以改变构成各段的单体成分之比。

[0073] 硬质聚合物(I-B)是与含橡胶多级聚合物的成型性、机械性质有关的成分,是以酯基的碳原子数为1~4的甲基丙烯酸烷基酯(B1)(以下称为“成分(B1)”)和根据需要使用的其它单体(B2)(以下称为“成分(B2)”)为构成成分的聚合物且为聚合含橡胶多级聚合物时最后被聚合的聚合物。成分(B1)和成分(B2)所优选的具体例分别与弹性聚合物(I-A)的成分(A1)和(A2)中所举出的例子相同。

[0074] 从透明性的方面出发,成分(B1)相对于成分(B1)和(B2)的合计100质量%,优选使用51~100质量%。

[0075] 从机械特性的观点出发,硬质聚合物(I-B)单独的Tg优选为60°C以上,更优选为

70℃以上,进一步优选为80℃以上。另外,从膜的成型性的观点出发,Tg优选为150℃以下,更优选为130℃以下。

[0076] 从柔软性、透明性和加工性的方面出发,含橡胶多级聚合物中的硬质聚合物(I-B)的含有率优选为30~95质量%,更优选为40~70质量%。

[0077] 含橡胶多级聚合物以弹性聚合物(I-A)和硬质聚合物(I-B)为基本结构体。另外,可以在聚合弹性聚合物(I-A)之后、聚合硬质聚合物(I-B)之前聚合1层以上的中间聚合物(I-C)。中间聚合物(I-C)具有弹性聚合物(I-A)的组成与硬质聚合物(I-B)的组成的中间的某一点的组成。通过设置中间聚合物(I-C)而能够使所得到的膜的透明性变得良好。

[0078] 含橡胶多级聚合物中的中间聚合物(I-C)的含有率相对于弹性聚合物(I-A)和硬质聚合物(I-B)的合计100质量%优选为0~35质量%,更优选为0~25质量%。

[0079] 从膜的机械特性的方面出发,含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的平均粒径优选为0.03μm以上,更优选为0.07μm以上,进一步优选为0.09μm以上。另外,从膜的透明性的观点出发,优选为0.3μm以下,更优选为0.15μm以下,进一步优选为0.13μm以下。

[0080] 含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的丙酮可溶物的重均分子量(M_w)优选为20000以上,更优选为30000以上。另外,优选为100000以下,更优选为80000以下。如果M_w为20000以上,则得到的膜的机械强度提高,能够抑制成型加工时的裂纹。另外,得到的膜表现出耐应力白化性。如果M_w为100000以下,则得到的膜的柔软性高,加工性优异。将膜贴合于钢板等基材后,进行弯曲加工时在弯曲部不产生白化,得到的各种部件的外观变得良好。

[0081] 另外,含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)可以单独使用一种,也可以并用二种以上。

[0082] 含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的凝胶含有率优选为40质量%~99质量%,更优选为50质量%~95质量%,进一步优选为55质量%~90质量%。如果含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的凝胶含有率为40质量%以上,则能够进一步提高所得到的成型体的机械强度,操作变得更容易。特别是成型体为膜的情况下,容易直接或层叠于树脂片后层叠于三维形状的各种树脂成型品、木工产品或金属成型品的表面,设计性也优异。

[0083] 如果含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的凝胶含有率为99质量%以下,则成型时的流动性和热稳定性不会变得过低,能够将熔融粘度抑制得更低,能够进一步减少成型机内的滞留,抑制树脂的热劣化,因而优选。得到的成型体为膜的情况下,不易产生由热劣化物引起的被称为鱼眼的缺陷经时增加等不良情况,能够在较长时间内进行膜成型等熔融挤出。

[0084] 这里含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的凝胶含有率可以由下述式进行计算而求出。

$$[0085] \quad G' = (m' / M') \times 100$$

[0086] 式中,G' (%)表示含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的凝胶含有率,M'表示规定量的含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的质量(也称为萃取前质量),m'表示该规定量的含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的丙酮不溶物的质量(也称为萃取后质量)。

[0087] 由于丙烯酸树脂组合物的凝胶含有率优选为80质量%以下,因此含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的凝胶含有率为80质量%以上时,可以通过进一步含有后述的不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C)来调整丙烯酸树脂组合物的凝胶含有率。含有丙烯酸橡胶的

聚合物(A)和不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C)在丙烯酸树脂组合物中所占的含量比率优选为100:0~40:60(质量份),更优选为95:5~70:30(质量份)。

[0088] (具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B))

[0089] 作为具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B),没有特别限定,只要是作为化学结构具有反应性基团的直链的丙烯酸系聚合物即可。另外,具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)(以下,记载为“丙烯酸系聚合物(B)”时含义相同)能够作为抑制使用本实施方式的树脂组合物而得到的膜、成型体的光泽、使外观性变得良好的消光剂发挥功能。

[0090] 反应性基团是指能够使丙烯酸系聚合物(B)彼此发生反应的基团,没有特别限制,例如,可举出羧基、羟基、酸酐基、环氧基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基、氰基和亚胺基。

[0091] 应予说明,丙烯酸系聚合物(B)所具有的反应性基团只要在构成该聚合物的单体部分中具有即可。即,为了制造具有所期望的反应性基团的丙烯酸系聚合物(B),可以通过将具有该所期望的反应性基团的单体聚合而得到。具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)可以为具有反应性基团的单体的均聚物、具有反应性基团的2种以上的共聚物、具有反应性基团的单体与不具有反应性基团的单体的共聚物。

[0092] 作为具有反应性基团的单体,例如,可举出(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、马来酸、富马酸、巴豆酸、(甲基)丙烯酰胺、二乙基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油基烷基酯、(甲基)丙烯酰基异氰酸酯、丙烯酸氰基乙酯等。这些之中,在使得到的膜、成型体的消光外观变得良好的方面上,丙烯酸系聚合物(B)优选为含有羟基作为反应性基团的聚合物,具体而言,优选为具有(甲基)丙烯酸羟基烷基酯作为单体单元的聚合物。

[0093] 作为(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,例如,可举出甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2,3-二羟基丙酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸4-羟基丁酯等。其中,从消光表现性最优这样的方面出发,优选甲基丙烯酸2-羟基乙酯。

[0094] 作为不具有反应性官能团的单体,没有特别限制,可举出不具有反应性基团的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0095] 作为不具有反应性基团的甲基丙烯酸烷基酯,例如,可举出甲基丙烯酸甲酯、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、甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸叔丁酯。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,优选为酯基的碳原子数为1以上的甲基丙烯酸烷基酯,另一方面,优选为酯基的碳原子数为13以下的甲基丙烯酸烷基酯,更优选为酯基的碳原子数为9以下的甲基丙烯酸烷基酯,进一步优选为酯基的碳原子数为6以下的甲基丙烯酸烷基酯,其中,在耐候性的方面上,特别优选甲基丙烯酸甲酯。

[0096] 作为不具有反应性基团的丙烯酸烷基酯,例如,可举出丙烯酸甲酯、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、丙烯酸叔丁酯和丙烯酸2-乙基己酯。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。其中,优选为酯基的碳原子数为1以上的丙烯酸烷基酯,另一方面,优选为酯基的碳原子数为12以下的丙烯酸烷基酯,更优选为酯基的碳原子数为8以下的丙烯酸烷基酯,进一步优选为酯基的碳原子数为6以下的丙烯酸烷基酯。

[0097] 作为丙烯酸系聚合物(B)的具体构成,可以举出将由相对于构成该聚合物的所有

单体成分100质量%为1~40质量%的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、10~99质量%的具有碳原子数1~13的烷基的甲基丙烯酸烷基酯、0~20质量%的具有碳原子数1~12的烷基的丙烯酸烷基酯构成的单体成分聚合而得到的聚合物。

[0098] 丙烯酸系聚合物(B)中的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的比例优选为1~40质量%的范围。如果该比例为1质量%以上,则消光效果变得充分,如果为40质量%以下,则膜的耐水白化性变得良好。从消光性和耐水白化性的方面出发,该比例更优选为5~35质量%,进一步优选为10~30质量%。

[0099] 丙烯酸系聚合物(B)中的具有碳原子数1~13的烷基的甲基丙烯酸烷基酯的比例优选为10~99质量%,从耐水白化性的观点出发,更优选为50~95质量%。

[0100] 对于丙烯酸系聚合物(B)中的具有碳原子数1~12的烷基的丙烯酸烷基酯的比例,为了使膜的耐水白化性变得良好,更优选为0~25质量%,从热分解性、耐水白化性的观点出发,进一步优选为0.1~20质量%,更进一步优选为0.1~15质量%。

[0101] 丙烯酸系聚合物(B)可以进一步使用其它的可进行共聚的不具有反应性基团的乙烯基单体中的至少1种。作为不具有反应性基团的可共聚的其它乙烯基单体,可举出苯乙烯等芳香族乙烯基化合物、丙烯腈等氰化乙烯基系单体、马来酸酐、衣康酸酐等不饱和二羧酸酐、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等。特别是使用马来酸酐、衣康酸酐等不饱和二羧酸酐、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺时能够提高丙烯酸系聚合物(B)的玻璃化转变温度,因此膜的耐水白化性变得更良好。该可共聚的其它乙烯基单体的比例优选为0~50质量%。

[0102] 丙烯酸系聚合物(B)的玻璃化转变温度没有特别限制,优选具有30℃以上的玻璃化转变温度,通常,优选为30~120℃。从耐水白化性的观点出发,玻璃化转变温度优选为30℃以上,更优选超过50℃。另外,从复合工序中的熔融混炼时的分散性的观点出发,玻璃化转变温度优选为120℃以下,更优选为110℃以下。聚合物(B)的T_g使用各单体成分的均聚物的T_g的值(记载于聚合物手册[Polymer Handbook, J. Brandrup, Interscience, 1989])由FOX公式而算出。

[0103] 丙烯酸系聚合物(B)的固有粘度没有特别限制,从消光表现性、具有消光性的表面的外观的方面出发,优选调节到0.05~0.3L/g的范围。进一步优选为0.06~0.15L/g的范围。聚合物(B)的固有粘度是使用太阳电子工业制AVL-2C自动粘度计并且溶剂使用氯仿在25℃下所测定的值。

[0104] 另外,丙烯酸系聚合物(B)的聚合时,为了调节分子量,优选使用硫醇等聚合调节剂。作为这里可使用的硫醇,例如,可以举出正辛硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇等。但是,并不限于于此,也可以使用以往已知的各种硫醇。

[0105] 聚合物(B)的M_w优选为30000以上,更优选为50000以上,另一方面,优选为250000以下,更优选为200000以下。如果聚合物(B)的M_w为30000以上,则树脂组合物中的分散性变得更良好,另一方面,如果为250000以下,则容易表现出细腻的消光外观。

[0106] 丙烯酸系聚合物(B)的制造方法没有特别限定,优选悬浮聚合、乳液聚合等。作为悬浮聚合的引发剂,可以使用以往已知的各种的引发剂,具体而言,可举出有机过氧化物、偶氮化合物等。作为悬浮稳定剂,可以使用以往已知的各种悬浮稳定剂,具体而言,可举出有机胶体性高分子物质、无机胶体性高分子物质、无机微粒、以及这些与表面活性剂的组合

等。悬浮聚合通常在悬浮稳定剂的存在下将单体类与聚合引发剂一起制成水性悬浮液而进行。除此以外,也可以将可溶于单体的聚合物溶入于单体中使用,进行悬浮聚合。

[0107] 使用无机系悬浮稳定剂时,为了抑制得到的膜中产生鱼眼并抑制印刷脱落,优选将得到的聚合物(B)的珠状物进行水洗来降低聚合物(B)中的无机物的含量。作为该水洗的方法,例如,可举出在热塑性树脂的珠状物中加入硝酸等清洗液使其分散后进行固液分离的分散清洗法、使清洗液在热塑性树脂的珠状物上通过的通过清洗法。在清洗效率的方面上,清洗温度优选10~90℃。

[0108] 在如上所述的聚合结束后的筛分、水洗等后处理中,为了在不使产品收率降低的情况下通过筛分而有效地除去碎屑,另外为了通过清洗而有效地除去无机物,聚合物(B)的平均粒径优选为300 μm 以下,更优选为150 μm 以下。另外,在聚合物的处理性的方面上,该平均粒径优选为10 μm 以上,更优选为20 μm 以上。应予说明,聚合物(B)的平均粒径可以使用HORIBA(株)制的激光衍射散射式粒度分布测定装置LA-910进行测定。

[0109] 丙烯酸系聚合物(B)的添加量相对于构成丙烯酸树脂组合物的树脂(含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)、任意存在的不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C)、具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的合计质量份)100质量份,优选为0.9~40质量份,更优选为1.4~20质量份,进一步优选为1.9~15质量份。

[0110] 如果丙烯酸系聚合物(B)的添加量为0.9质量份以上,则表现出充分的消光外观。如果丙烯酸系聚合物(B)的添加量为40质量份以下,则成型时的流动性和热稳定性不会变得过低,能够将熔融粘度抑制得更低,能够进一步减少成型机内的滞留,抑制树脂的热劣化,因而优选。不易产生所得到的膜的由热劣化物引起的被称为鱼眼的缺陷经时增加等不良情况,能够在较长时间内进行膜成型等熔融挤出。

[0111] (不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C))

[0112] 本发明的丙烯酸树脂组合物可以包含不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C)(以下,记载为“丙烯酸系聚合物(C)”时含义相同)。不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C)是指具有30质量%以上的不具有反应性基团的(甲基)丙烯酸烷基酯单元作为构成单元且实质上不具有反应性基团的直链的聚合物。应予说明,作为不具有反应性基团的(甲基)丙烯酸烷基酯,作为例子可举出上述单体。另外,本发明中,实质上不具有反应性基团是指构成聚合物的单体成分100质量%中的具有反应性基团的单体的合计比例为1.0质量%以下。

[0113] 丙烯酸系聚合物(C)优选为具有甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯作为单体单元的共聚物。该情况下,相对于构成丙烯酸系聚合物(C)的单体成分100质量%的甲基丙烯酸烷基酯的比例在耐候性的方面上优选为50质量%以上,更优选为85质量%以上,进一步优选为92质量%以上,另一方面,在耐热性的方面上,优选为100质量%以下,更优选为99.9质量%以下。另外,丙烯酸烷基酯的比例在耐热性的方面上优选为0质量%以上,更优选为0.1质量%以上。应予说明,该比例在耐候性的方面上优选为50质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为8质量%以下。

[0114] 丙烯酸系聚合物(C)也可以具有其它乙烯基单体作为单体单元。具体而言,作为可共聚的其它乙烯基单体,可举出苯乙烯、氯苯乙烯、甲基苯乙烯、其它不具有反应性基团的取代苯乙烯等不具有反应性基团的芳香族乙烯基化合物、丙烯酸低级烷氧基酯等。它们可

以单独使用1种,也可以并用2种以上。从膜的耐水白化性的观点出发,相对于构成第2聚合物的所有单体单元100质量%的这些乙烯基单体的比例优选为0质量%以上,另一方面,优选为49质量%以下。

[0115] 从耐热性的方面出发,丙烯酸系聚合物(C)的玻璃化转变温度(Tg)优选为80℃以上,更优选为85℃以上。另外,从得到的膜或成型体的成型性的方面出发,优选为120℃以下,更优选为110℃以下。

[0116] 从机械特性的方面出发,丙烯酸系聚合物(C)的重均分子量(Mw)优选为10000以上,更优选为30000以上,另一方面,从膜或成型体的成型性的方面出发,优选为250000以下,更优选为200000以下。

[0117] 作为满足这些诸多物性的丙烯酸系聚合物(C),也可以使用市售品。作为市售品,例如,可举出三菱化学(株)制的商品名:ACRYPET VH、ACRYPET MD、ACRYPET MF等。

[0118] 从提高丙烯酸消光树脂膜的诸多物性、生产率的观点出发,本发明的丙烯酸树脂组合物可以进一步含有例如高分子量丙烯酸聚合物、丙烯酸系高分子量外润滑剂作为丙烯酸系树脂改性剂。

[0119] 通过含有高分子量丙烯酸聚合物,从而能够在将丙烯酸树脂组合物成型时提高制膜稳定性,并且抑制模口堆积现象(目ヤニ)的产生。

[0120] 高分子量丙烯酸聚合物是包含(甲基)丙烯酸烷基酯作为构成单元且实质上不具有反应性基团的聚合物。另外,作为不具有反应性基团的(甲基)丙烯酸烷基酯,可以优选使用上述单体。

[0121] 高分子量丙烯酸聚合物的重均分子量(Mw)没有特别限制,优选为500000以上,更优选为1000000以上,另一方面,优选为5000000以下,更优选为4000000以下,进一步优选为3500000以下。如果Mw为500000以上,则树脂组合物的膨胀比变大,膜制膜时的模口堆积现象产生得到抑制,外观变得良好。另外,如果Mw为5000000以下,则得到的膜的透明性变得良好。

[0122] 高分子量丙烯酸聚合物的添加量相对于构成丙烯酸树脂组合物的树脂100质量份,优选在0.1~10质量份的范围使用。从抑制膜制膜时的模口堆积现象产生的观点出发,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上。另一方面,从膜的透明性的观点出发,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下。另外,高分子量丙烯酸聚合物的添加量越少,越能够降低丙烯酸膜的光泽值。

[0123] 高分子量丙烯酸聚合物也可以使用市售品。作为市售品,例如,可举出三菱化学(株)制的商品名:METABLEN P-531A、METABLEN P-530A、METABLEN P-551A、METABLEN P-550A、METABLEN P-501A、METABLEN P-570A、METABLEN P-700、METABLEN P-710等。

[0124] 通过含有丙烯酸系高分子量外润滑剂而能够对树脂组合物赋予润滑性,因此能够抑制利用挤出机混炼时的剪切发热、挤出机内的滞留,进一步减少由树脂的热劣化所致的鱼眼的产生,而且,不易发生在成型品表面上的起霜、成型加工时的在模具上的积垢(プレートアウト)。

[0125] 高分子量润滑剂的添加量相对于构成丙烯酸树脂组合物的树脂100质量份,优选在0.1~10质量份的范围使用。从抑制利用挤出机混炼时的剪切发热、在挤出机内的滞留的观点出发,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上。另一方面,从膜的透明

性、消光外观的观点出发,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下。

[0126] 丙烯酸系高分子外润滑剂也可以使用市售品。作为市售品,例如,可举出三菱化学(株)制的商品名:METABLEN L-1000等。

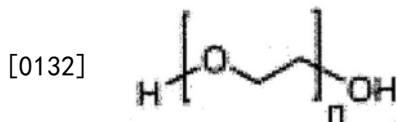
[0127] (化合物(D))

[0128] 本发明人发现通过在丙烯酸系树脂组合物中添加化合物(D)而能够减少将该丙烯酸系树脂组合物成型而得到的丙烯酸消光树脂膜的外观不良即鱼眼。虽然通过添加化合物(D)而表现出上述效果的机理尚不明确,但本发明人预测认为通过在丙烯酸树脂组合物的混炼中在具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的周围存在化合物(D)而使具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的分散性变得良好。

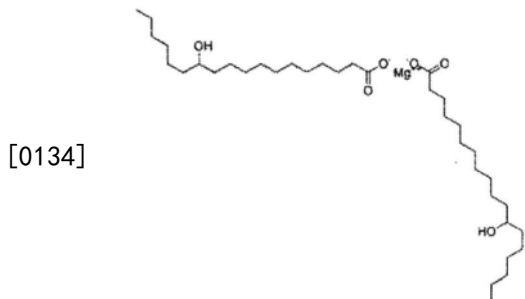
[0129] 化合物(D)优选(要件1)在中心具有如芳香环或脂环式化合物这样的体积大的基团,(要件2)化合物(D)具有至少2个以上的反应性基团,(要件3)具备该体积大的基团不阻碍化合物(D)的反应性基团接近上述具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的结构。

[0130] 例如,苄、2-苯氧基乙醇不具备上述要件2。另外,聚乙二醇、双(1,2-羟基硬脂酸)镁不具备上述要件1。

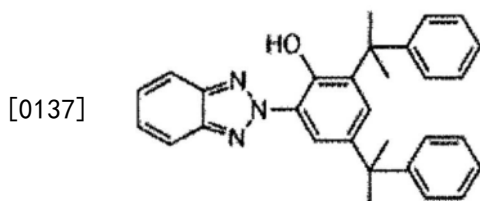
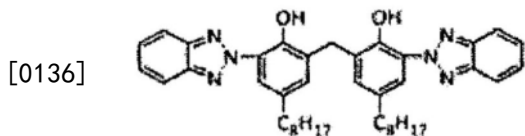
[0131] 聚乙二醇(n=230~160000000)



[0133] 双(1,2-羟基硬脂酸)镁



[0135] 另外,作为紫外线吸收剂使用的以下化合物不具备上述要件3。



[0138] 化合物(D)在分子内含有环结构和反应性基团,与环结构对应的范德瓦尔斯体积的合计 $V^{\text{Ring}} [\text{\AA}^3]$ 和化合物(D)的分子量X满足以下的式(3)。

[0139] $0.34 \leq V^{\text{Ring}}/X \cdot \cdot \cdot$ 式(3)

[0140] 如果 V^{Ring}/X 为0.34以上,则具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的分散性变得

良好,能够减少丙烯酸消光树脂膜的鱼眼。更优选为0.35以上,进一步优选为0.36以上,特别优选为0.40以上。 V^{Ring}/X 的上限没有特别限制,例如,优选为1.5以下,更优选为1.0以下。

[0141] 与环结构对应的范德瓦尔斯体积的合计 $V^{\text{Ring}} [\text{\AA}^3]$ 可以利用以下方法而算出。

[0142] 首先,切断连接环与除此以外的部位的单键,将产生的悬挂键用氢原子终止,由此制作与环部分和除此以外的部位对应的模型分子。此时,连接环彼此的单键未切断。继而,对分割前的分子和分割后的各个模型分子使用UniversalForceField (J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10024) 进行结构优化,算出范德瓦尔斯体积。由于模型分子通过在悬挂键上键合氢原子来增加范德瓦尔斯体积,因此可以考虑不包括该增量在内的修正,由以下公式算出与环部分对应的范德瓦尔斯体积的合计 $V^{\text{Ring}} [\text{\AA}^3]$ 。

$$[0143] \quad V^{\text{Ring}} = V_{\text{model}}^{\text{Ring}} - N_H^{\text{Ring}} \times V_H$$

[0144] 在此,

$$[0145] \quad V_{\text{model}}^{\text{Ring}}$$

[0146] 为与环部分对应的模型分子的范德瓦尔斯体积的合计,

$$[0147] \quad N_H^{\text{Ring}}$$

[0148] 为在制作与环部分对应的模型分子时用于使与环部分对应的一侧的悬挂键终止的氢原子的总数,另外, V_H 为通过切断键并键合一个氢原子而增加的体积的平均值并由下述公式而算出。

$$[0149] \quad V_H = (V_{\text{model}} - V_b) / N_H$$

[0150] 这里, V_{model} 为分割后的由氢原子终止的整个模型分子的范德瓦尔斯体积的合计, V_b 为分割前的分子的范德瓦尔斯体积, N_H 为制作整个模型分子时用于终止悬挂键的氢原子的总数。结构优化和范德瓦尔斯体积的计算可以使用RDKit (<http://www.rdkit.org>)。

[0151] 化合物(D)的分子量X通常为50~5000。如果分子量在上述范围内,则分子内包含环结构和具有反应性基团的基团两者,在抑制鱼眼的观点上优选。分子量X优选为80以上,更优选为100以上,进一步优选为120以上。另一方面,优选为4000以下,更优选为2000以下,进一步优选为1000以下。分子量X可以由构成化合物(D)的原子的原子量而算出。

[0152] 化合物(D)中的环结构表示可以具有不具有环结构的取代基的二价环结构基团。

[0153] 作为二价环结构基团,没有特别限制,可举出二价芳香族烃基、二价芳香族杂环基、二价脂环式烃基或二价环状脂肪族杂环基。

[0154] 作为二价芳香族烃基,没有特别限制,优选碳原子数为6~30的二价芳香族烃基。具体而言,可举出亚苯基、亚萘基、亚茛满基、亚茛基、亚茛基、亚蒎基、亚蒎基、亚蒎基、亚蒎基等稠合多环式芳香族烃基。

[0155] 作为二价芳香族杂环基,没有特别限制,优选碳原子数2~30的二价芳香族杂环基。具体而言,可举出亚噻吩基、亚呋喃基、亚吡啶基、亚吡咯基、亚吡嗪基、亚噻唑基、亚咪唑基、亚三唑基等单环式芳香族杂环基;或者亚噻吩并噻吩基、亚苯并噻吩基、亚苯并呋喃基、亚苯并噻唑基、亚苯并咪唑基、亚苯并三唑基、亚噻二唑并吡啶基等稠合多环式芳香族

杂环基。

[0156] 作为二价脂环式烃基,没有特别限制,优选碳原子数3~30的脂环式烃基。具体而言,可举出环己基、环己烯基、亚环戊烯基、亚环戊二烯基、亚环己基、亚环戊基等。

[0157] 作为二价脂肪族杂环,没有特别限制,优选为碳原子数2~30的脂肪族杂环。具体而言,可举出3,3-氧杂环丁烷二基、3,3-氧杂环戊烷二基、3,3-环氧乙烷二基、4,4-环氧乙烷二基、3,3-硫杂环己烷二基、4,4-硫杂环己烷二基等二价单环脂肪族杂环基;或者2,2-氧杂降冰片烷二基、2,2-氮杂降冰片烷二基、2,2-硫杂降冰片烷二基、3,3-降冰片烷内酯二基、5,5-降冰片烷内酯二基、3,3-氧杂降冰片烷内酯二基、5,5-氧杂降冰片烷内酯二基、3,3-降冰片烷磺内酯二基、5,5-降冰片烷磺内酯二基等二价多环脂肪族杂环基等。

[0158] 如上所述,二价环结构基团可以具有不含有环结构的取代基(二价环结构基团中的二价取代位置以外的取代基)。应予说明,本发明中,不含有环的取代基是指不具有芳香族烃环、芳香族杂环、脂环式烃环和脂肪族杂环的取代基。作为这样的取代基,可举出烷基、氨基、酰胺基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷硫基、卤素原子等。应予说明,化合物(D)中含有的环结构可以分别具有2个以上的取代基。

[0159] 另外,取代基与环结构的键合位置(取代位置)没有特别限定。另外,优选的取代数为0~3,更优选为0~2,进一步优选为0或1。

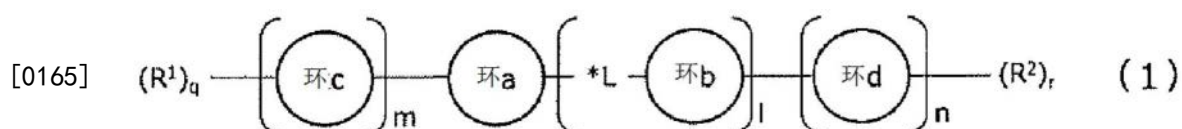
[0160] 上述之中,化合物(D)中含有的环结构优选二价芳香族烃基或二价脂环式烃基。其中,优选亚苄基、亚苯基、亚萘基或环己基。

[0161] 化合物(D)含有具有反应性基团的基团。应予说明,本发明中具有反应性基团的基团是指仅由反应性基团构成的基团、或者一部分氢原子被反应性基团取代的可以具有杂原子的直链状或支链状的一价烃基。应予说明,本发明中,可以具有杂原子的烃基是指构成烃基的碳原子和氢原子中的至少一部分由杂原子或具有杂原子的原子团取代的烃基。

[0162] 应予说明,作为反应性基团,没有特别限制,可举出羧基、羟基、酸酐基、环氧基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基、氰基、亚胺基、磺酸基、氮丙啶基、胺基、脲基、磷酸基、氰酸酯基、咪唑基或噁唑啉基,其中,优选为选自羧基、羟基、酸酐基、环氧基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基、氰基和亚胺基中的基团。应予说明,反应性基团可以为一个,也可以为多个,为多个的情况下,可以为彼此相同的基团,也可以为不同的基团。

[0163] 具有反应性基团的基团虽然可以具有与丙烯酸系聚合物(B)所具有的反应性基团不同的反应性基团,但优选具有相同的反应性基团。换句话说,具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)中的反应性基团为羟基的情况下,从容易存在于丙烯酸系聚合物(B)的周围的方面出发,优选具有羟基的基团。

[0164] 化合物(D)优选由以下的通式(1)表示。



[0166] 式(1)中,环a、环b、环c和环d各自独立地表示可以具有不具有环结构的取代基的二价环结构基团。

[0167] 作为二价环结构基团,没有特别限制,可举出二价芳香族烃基、二价芳香族杂环

基、二价脂环式烃基或二价环状脂肪族杂环基。

[0168] 作为二价芳香族烃基,没有特别限制,优选碳原子数6~30的二价芳香族烃基。具体而言,可举出亚苯基、亚萘基、亚茛满基、亚茛基、亚茛基、亚蒽基、亚蒽基、亚茈基、亚茈基等稠合多环式芳香族烃基。

[0169] 作为二价芳香族杂环基,没有特别限制,优选碳原子数2~30的二价芳香族杂环基。具体而言,可举出亚噻吩基、亚呋喃基、亚吡啶基、亚吡咯基、亚吡嗪基、亚噻唑基、亚咪唑基、亚三唑基等单环式芳香族杂环基;或者亚噻吩并噻吩基、亚苯并噻吩基、亚苯并呋喃基、亚苯并噻唑基、亚苯并咪唑基、亚苯并三唑基、亚噻二唑并吡啶基等稠合多环式芳香族杂环基。

[0170] 作为二价脂环式烃基,没有特别限制,优选碳原子数3~30的脂环式烃基。具体而言,可举出环己基、环己烯基、亚环戊烯基、亚环戊二烯基、亚环己基、亚环戊基等。

[0171] 作为二价脂肪族杂环,没有特别限制,优选为碳原子数2~30的脂肪族杂环。具体而言,可举出3,3-氧杂环丁烷二基、3,3-氧杂环戊烷二基、3,3-环氧乙烷二基、4,4-环氧乙烷二基、3,3-硫杂环己烷二基、4,4-硫杂环己烷二基等二价单环脂肪族杂环基;或者2,2-氧杂降冰片烷二基、2,2-氮杂降冰片烷二基、2,2-硫杂降冰片烷二基、3,3-降冰片烷内酯二基、5,5-降冰片烷内酯二基、3,3-氧杂降冰片烷内酯二基、5,5-氧杂降冰片烷内酯二基、3,3-降冰片烷磺内酯二基、5,5-降冰片烷磺内酯二基等二价多环脂肪族杂环基等。

[0172] 如上所述,作为二价环结构基团的环a~d可以具有不含有环结构的取代基(二价环结构基团中的二价取代位置以外的取代基)。应予说明,本发明中,不含有环结构的取代基是指不具有芳香族烃环、芳香族杂环、脂环式烃环和脂肪族杂环的取代基。作为这样的取代基,可举出烷氧基、氨基、酰胺基、烷氧基羰基、烷基羰基、烷硫基、卤素原子等。应予说明,环a~d可以分别具有2个以上的取代基。

[0173] 另外,取代基与环a~d的键合位置(取代位置)没有特别限定。另外,优选的取代数为0~3,更优选为0~2,进一步优选为0或1。

[0174] 上述之中,环a、环b、环c和环d分别优选二价芳香族烃基或二价脂环式烃基。其中,环a优选亚茛基、亚苯基或环己基,环c、b和d优选亚苯基、亚萘基或环己基。

[0175] 上述式(1)中,*L可举出直接键合或不具有环结构的二价基团。

[0176] 作为二价基团,没有特别限制,可举出可以具有取代基的亚烯基、-O-、-S-、-N(R³)-、-COOR⁴-或-CONR⁵-。

[0177] 作为亚烯基,没有特别限制,优选为碳原子数1~8的直链状或支链状的亚烯基。另外,作为亚烯基可以具有的取代基,可举出上述的环a~d可以具有的取代基。

[0178] R³~R⁵分别为氢原子或可以具有取代基的烷基。作为烷基,可优选举出碳原子数1~8的直链状或支链状烷基。另外,作为烷基可以具有的取代基,可举出上述的环a~d可以具有的取代基。

[0179] 上述之中,*L优选直接键合、可以具有取代基的亚烯基。

[0180] 式(1)中,1是指括号内的基团的连接个数,表示0或1。m和n分别是指环c、环d的连接个数,各自独立地表示0以上的整数。应予说明,m和n可以相同,也可以不同。其中,m和n各

自独立地优选为3以下,特别优选为1以下。

[0181] 式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示具有反应性基团的基团。应予说明,本发明中具有反应性基团的基团是指仅由反应性基团构成的基团、或者一部分氢原子被反应性基团取代的可以具有杂原子的直链状或支链状的一价烃基。应予说明,本发明中,可以具有杂原子的烃基是指构成烃基的碳原子和氢原子中的至少一部分可以由杂原子或具有杂原子的原子团取代的烃基。

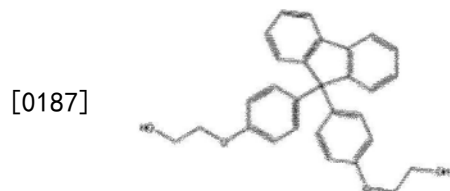
[0182] 应予说明,作为反应性基团,没有特别限制,可举出羧基、羟基、酸酐基、环氧基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基、氰基、亚胺基、磺酸基、氮丙啶基、胺基、脲基、磷酸基、氰酸酯基、咪唑基或噁唑啉基,其中,优选为选自羧基、羟基、酸酐基、环氧基、异氰酸酯基、酰胺基、氨基、氰基和亚胺基中的基团。应予说明, R^1 和 R^2 可以为彼此相同的基团,也可以为不同的基团。

[0183] 具有反应性基团的基团虽然可以具有与丙烯酸系聚合物(B)所具有的反应性基团不同的反应性基团,但优选具有相同的反应性基团。换句话说,具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)中的反应性基团为羟基时,从容易存在于丙烯酸系聚合物(B)的周围的方面出发, R^1 和 R^2 优选具有羟基的基团。

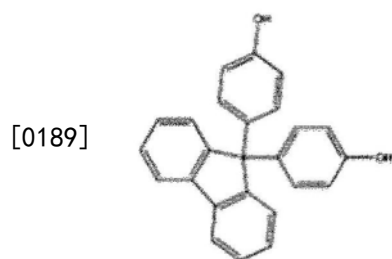
[0184] 式(1)中q和r分别表示 R^1 、 R^2 的取代数,分别表示1以上的整数。另一方面,q和r分别优选为5以下,更优选为3以下,进一步优选为2以下,特别优选为1。应予说明,q和r可以相同,也可以不同。应予说明,q为2以上时,2个以上的 R^1 可以为彼此相同的基团,也可以为不同的基团。同样,r为2以上时,2个以上的 R^2 可以为彼此相同的基团,也可以为不同的基团。

[0185] 作为上述满足式(3)的和/或式(1)中包含的化合物(D),例如,可举出以下化合物。

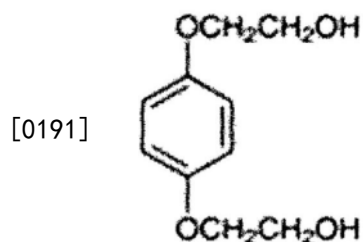
[0186] BPEF:9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴



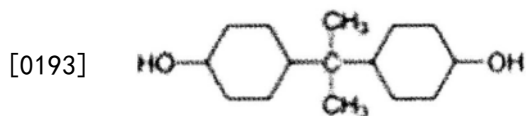
[0188] BPF:9,9-双(4-羟基苯基)芴



[0190] 1,4-双(2-羟基乙氧基)苯



[0192] 2,2-双(4-羟基环己基)丙烷

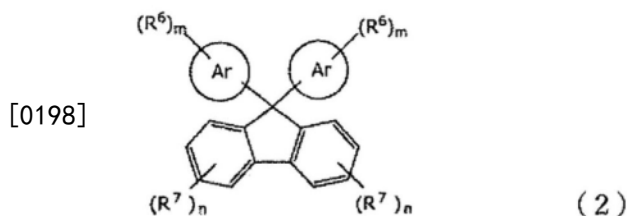


[0194] 化合物(D)的空气气氛下的5%重量减少温度优选为300℃以上。通过使用这样的化合物(D),从而能够在树脂组合物混炼时的温度下防止化合物(D)分解,在混炼期间保持化合物(D)的鱼眼减少效果。

[0195] 将丙烯酸树脂组合物整体的质量设为100质量%,化合物(D)的含量优选为0.5~8.0质量%,更优选为1.0~6.0质量%,进一步优选为1.5~4.0质量%。

[0196] 如果化合物(D)的量为0.5质量%以上,则能够减少丙烯酸消光树脂膜的鱼眼,因而优选。另外,如果为8.0质量%以下,则丙烯酸消光树脂膜的消光外观不会恶化,因而优选。

[0197] 其中,化合物(D)优选为茛化合物。进而,茛化合物优选为选自下述通式(2)表示的化合物组中的至少一种。



[0199] 式(2)中,环Ar表示(m+1)价芳香族烃环。作为芳香族烃环的优选例,可举出苯环或稠合多环式芳香族烃环。应予说明,作为稠合多环式芳香族烃环,可举出至少包含苯环的稠合多环式烃环。作为这样的稠合多环式芳香族烃环,可举出稠合二环式烃环、稠合三环式烃环等。

[0200] 作为稠合二环式烃环,例如,可举出茛环、萘环等C₈₋₂₀的稠合二环式烃环。另外,可优选举出C₁₀₋₁₆稠合二环式烃环。另外,作为稠合三环式烃环,例如,可举出蒽环、菲环等。这些之中,作为优选的稠合多环式芳香族烃环,可举出萘环或蒽环,特别是优选萘环。应予说明,取代于茛的9位的2个环Ar可以为相同的环或不同的环,优选为相同的环。

[0201] 式(2)中,m为1以上的整数,其中,优选为1~5,更优选为1~4,进一步优选为1~3,最优选为1或2。应予说明,取代数m在二个环Ar上也可以不同,但通常为相同的。

[0202] 二个环Ar除了R⁶以外,也可以具有不具有反应性基团的基团。例如,一方的Ar具有一个R⁶(具有反应性基团的基团)(m=1),另一方的Ar可以具有没有反应基团的基团(m=0)。

[0203] 应予说明,作为不具有反应性基团的基团,没有特别限制,例如,可举出碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基。其中,2个环Ar分别具有的R⁶和不具有反应性基团的基团可以为彼此相同的基团,也可以为不同的基团,但优选为相同的基团。

[0204] 这样的具有反应性基团的基团中,聚合物(B)具有羟基时,R⁶优选为具有羟基作为反应性基团的基团。作为具有羟基作为反应性基团的基团,可优选举出羟基或-[O-(R⁸-O)_k-H]表示的基团。应予说明,R⁸表示亚烷基,k表示1以上的整数。作为亚烷基,没有特别限定,例如,可举出碳原子数2~4的亚烷基,例如,可举出亚乙基、三亚甲基、亚丙基、丁烷-1,2-二基。其中,优选碳原子数2或3的亚烷基。具体而言,优选亚乙基、亚丙基。另外,其中,k

优选为1~15,更优选为1~12,进一步优选为1~8,特别优选为1~6,最优选为1~4。应予说明,k为2以上时,聚烷氧基(聚亚烷氧基)可以由相同的亚烷基构成,例如也可以如亚乙基和亚丙基这样不同种类的亚烷基混在一起构成,通常由相同的亚烷基构成。

[0205] 式(2)中,n为0以上的整数,其中,优选为0~4,更优选为0~3,进一步优选为0~2,特别优选为0~1,最优选为0。

[0206] 另外, R^7 优选为直链状或支链状的烷基。作为烷基,优选为碳原子数1~6的直链状或支链状烷基,进一步优选为碳原子数1~4的直链状或支链状的烷基。作为这样的烷基,例如,可举出甲基、乙基、丙基等,其中,优选为甲基。应予说明, R^7 可以彼此不同,也可以相同。另外,n为2以上时, R^7 在同一苯环中可以不同,也可以相同。应予说明, R^7 对于构成茛骨架的苯环的键合位置(取代位置)没有特别限定。应予说明,取代数n可以在构成茛的2个苯环上不同,但通常为相同的。

[0207] 通式(2)表示的具体的茛化合物中例如包含9,9-双(羟基芳基)茛类或其衍生物等。此外,作为9,9-双(羟基芳基)茛类,可举出9,9-双(单羟基芳基)茛类等。

[0208] 作为9,9-双(单羟基芳基)茛类,例如,可举出9,9-双(4-羟基苯基)茛(双酚茛,BPF)、9,9-双(6-羟基-2-萘基)茛(BNF)等9,9-双(羟基 C_{6-10} 芳基)茛等,作为具有取代基的9,9-双(羟基芳基)茛,例如,可举出9,9-双(烷基-羟基芳基)茛[9,9-双(4-羟基-3-甲基苯基)茛(双甲酚茛,BCF)、9,9-双(4-羟基-3-乙基苯基)茛、9,9-双(6-羟基-5-甲基-2-萘基)茛等9,9-双(C_{1-4} 烷基-羟基 C_{6-10} 芳基)茛、9,9-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)茛等9,9-双(二 C_{1-4} 烷基-羟基 C_{6-10} 芳基)茛]等,作为9,9-双(环烷基-羟基芳基)茛,例如可举出9,9-双(4-羟基-3-环己基苯基)茛等9,9-双(C_{5-8} 环烷基-羟基 C_{6-10} 芳基)茛等,作为9,9-双(芳基-羟基芳基)茛,例如,可举出9,9-双(4-羟基-3-苯基苯基)茛等9,9-双(C_{6-8} 芳基-羟基 C_{6-10} 芳基)茛等,作为9,9-双(芳烷基-羟基芳基)茛,例如,可举出9,9-双(4-羟基-3-苄基苯基)茛等9,9-双(C_{6-8} 芳基 C_{1-2} 烷基-羟基 C_{6-10} 芳基)茛等。

[0209] 作为9,9-双(羟基芳基)茛类的衍生物,可举出9,9-双(羟基芳基)茛类环氧烷加合物等。

[0210] (环氧烷加合物)

[0211] 作为9,9-双(羟基芳基)茛类环氧烷加合物,可举出上述例示的双(单或二羟基芳基)茛类加合有环氧烷(C_{2-4} 环氧烷,特别是 C_{2-3} 环氧烷)的化合物。环氧烷单元的加合数(上述式(2)中的k)与上述同样(例如为1~12,优选为1~8,进一步优选为1~6,特别为1~4左右),没有特别限定,以下,作为一个例子,例示k为1的化合物。

[0212] 作为环氧烷加合物,例如,可举出9,9-双(羟基烷氧基芳基)茛[例如,9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]茛(二苯氧基乙醇茛,BPEF)、9,9-双[6-(2-羟基乙氧基)-2-萘基]茛等9,9-双[(羟基 C_{2-4} 烷氧基)- C_{6-10} 芳基]茛等]、具有取代基的9,9-双(羟基烷氧基芳基)茛{例如,9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)-3-甲基苯基]茛(双甲酚乙醇茛,BCEF)等9,9-双(羟基 C_{2-4} 烷氧基- C_{1-4} 烷基 C_{6-10} 芳基)茛、9,9-双[(2-羟基乙氧基)-3,5-二甲基苯基]茛等9,9-双(羟基 C_{2-4} 烷氧基-二 C_{1-4} 烷基 C_{6-10} 芳基)茛等}等。

[0213] 将丙烯酸树脂组合物整体的质量设为100质量%,上述式(2)表示的茛化合物的含量优选为0.5~8.0质量%,更优选为1.0~6.0质量%,进一步优选为1.5~4.0质量%。

[0214] 如果茈化合物的量为0.5质量%以上,则能够减少丙烯酸消光树脂膜的鱼眼,因而优选。另外,如果为8.0质量%以下,则丙烯酸消光树脂膜的消光外观不会恶化,因而优选。

[0215] (添加剂)

[0216] 本发明的具有消光性的丙烯酸树脂组合物可以根据需要包含例如稳定剂、润滑剂、加工助剂、增塑剂、耐冲击助剂、发泡剂、填充剂、抗菌剂、防霉剂、脱模剂、抗静电剂、着色剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂等添加剂。

[0217] 特别是本发明的丙烯酸消光树脂膜(或者丙烯酸树脂组合物)作为基材的保护层使用时,为了赋予耐候性,优选在丙烯酸树脂组合物中含有紫外线吸收剂和/或光稳定剂。此外,为了抑制紫外线吸收剂和/或光稳定剂的热分解,优选含有抗氧化剂。

[0218] (紫外线吸收剂)

[0219] 作为紫外线吸收剂,可以使用公知的紫外线吸收剂,也可以使用共聚型紫外线吸收剂。所使用的紫外线吸收剂的分子量优选为300以上,更优选为400以上。如果使用分子量为300以上的紫外线吸收剂,则能够防止在注射成型模具内实施真空成型或压空成型时因紫外线吸收剂的挥发所致的模具污染等。另外,一般分子量越高的紫外线吸收剂,越不容易在加工成膜状态后发生长期的渗出,与分子量低的紫外线吸收剂相比紫外线吸收性能长期持续。

[0220] 此外,如果紫外线吸收剂的分子量为300以上,则直到将丙烯酸消光树脂膜从T型模头挤出并用冷却辊冷却为止的期间,紫外线吸收剂挥发的量较少。因此,残留的紫外线吸收剂的量充分,因而表现出良好的性能。另外,挥发的紫外线吸收剂在位于T型模头上部的吊挂T型模头的链条、排气用的保护罩上重结晶并经时生长,其不久后落在膜上,成为外观上的缺陷这样的问题也变少。

[0221] 紫外线吸收剂的种类没有特别限定,可以特别优选使用分子量400以上的苯并三唑系或分子量400以上的三嗪系紫外吸收剂。作为前者的具体例,可举出(株)ADEKA制的商品名:ADK STAB LA-24、ADK STAB LA-31RG等、BASF JAPAN(株)制的商品名:Tinuvin234, Tinuvin360等,作为后者的具体例,可举出(株)ADEKA制的商品名:ADK STAB LA-46、ADK STAB LA-F70等、BASF JAPAN(株)制的商品名:Tinuvin1577ED、Tinuvin1600等。

[0222] 从紫外线吸收剂本身的长期热稳定性的观点出发,可以适当使用ADK STAB LA-31RG。

[0223] 紫外线吸收剂的添加量相对于构成丙烯酸树脂组合物的树脂100质量份,优选在0.1~10质量份的范围内使用。从改良耐候性的观点出发,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上。另一方面,从防止制膜时工序污染的观点和成型体的透明性的观点出发,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下。

[0224] (光稳定剂)

[0225] 作为光稳定剂,可以使用公知的光稳定剂,特别优选受阻胺系光稳定剂等自由基捕捉剂。

[0226] 例如,可以使用以下化合物。可举出丁烷-1,2,3,4-四羧酸四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯(Cas号:91788-83-9,分子量847,产品例:ADEKA公司制ADK STAB LA-52)、丁烷-1,2,3,4-四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(Cas号:64022-61-3,分子量791,产品例:ADEKA公司制ADK STAB LA-57,ADK STAB LA-57G)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四甲酯与

1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶醇和 $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇的反应产物(Cas号:101357-36-2,85631-00-1(产品例:ADEKA公司制ADK STAB LA-63P)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四甲酯与2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇和 $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷-3,9-二乙醇的反应产物(Cas号:101357-37-3,85631-01-2(产品例:ADEKA公司制ADK STAB LA-68)、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯(Cas号:41556-26-7,产品例:ADEKA公司制ADK STAB LA-72)、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯(Cas号:52829-07-9,分子量481,产品例:ADEKA公司制ADK STAB LA-77Y,ADK STAB LA-77G)、双(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)碳酸酯(Cas号:705257-84-7,分子量681,产品例:ADEKA公司制ADK STAB LA-81)、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物与2,4,4,-三甲基-2-戊胺的反应产物(Cas号:70624-18-9,分子量2,000~3,000,产品例:ADEKA公司制ADK STAB LA-94G)等、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物与N-丁基-1-丁胺和N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物、N,N-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物与N-丁基-1-丁胺和N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物、N1,N6-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的聚合物与N-丁基-1-丁胺和N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺的反应产物(Cas No:192268-64-7,分子量2600~3400,产品例:BASF公司制Chimassorb2020FDL)、聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-均三嗪-2,4-二基]-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-六亚甲基-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]](Cas号:71878-19-8,分子量2000~3100,产品例:BASF公司制Chimassorb944FDL)等。

[0227] 从抑制将具有消光性的丙烯酸树脂组合物成型而得到的丙烯酸消光树脂膜的鱼眼的观点出发,可以适当使用ADK STAB LA-57、ADK STAB LA-57G,从抑制鱼眼和长期热稳定性以及抑制渗出的观点出发,可以适当使用Chimassorb2020FDL。从长期热稳定性的观点出发,光稳定剂的分子量优选为1000以上,更优选为1500以上,进一步优选为2000以上。

[0228] 光稳定剂的添加量优选相对于构成丙烯酸树脂组合物的树脂100质量份在0.1~2质量份的范围内使用。从丙烯酸树脂组合物的耐候性的观点出发,更优选为0.2质量份以上。另一方面,从丙烯酸树脂组合物的MFR保持率(M2/M1)的观点出发,更优选为1质量份以下,进一步优选为0.5质量份以下。如果光稳定剂的添加量为0.1质量份以上,则能够提高丙烯酸消光树脂膜的耐候性。如果光稳定剂的添加量为2质量份以下,则能够使成型时的热稳定性变得更高,将树脂的由热劣化所致的熔融粘度的上升抑制得更低,能够使成型机内的滞留变得更少,抑制树脂的热劣化,因而优选。得到的膜不易产生由热劣化物引起的被称为鱼眼的缺陷经时增加等不良情况,能够长时间进行膜成型等熔融挤出。

[0229] (抗氧化剂)

[0230] 作为抗氧化剂,可以使用公知的抗氧化剂,没有特别限定,优选酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂。

[0231] 作为酚系抗氧化剂,没有特别限定,只要是作为含有酚性羟基的化合物的公知的酚系抗氧化剂即可。

[0232] 作为酚系抗氧化剂,例如,可以举出(株)ADEKA制的商品名:ADK STAB AO-20、ADK STAB AO-30、ADK STAB AO-40、ADK STAB AO-50、ADK STAB AO-60、ADK STAB AO-80、

ADK STAB A0—330等、BASF JAPAN(株)制的商品名:Irganox1010、Irganox1035、Irganox1076、Irganox1098、Irganox1135、Irganox1330、Irganox1425WL、Irganox1520L、Irganox245、Irganox259、Irganox3114、Irganox565等。酚系抗氧化剂可以单独使用一种,也可以并用二种以上,也可以与其它抗氧化剂并用。

[0233] 从丙烯酸树脂组合物的长期热稳定性的观点出发,可以适当使用ADK STAB A0—60或Irganox1010。

[0234] 酚系抗氧化剂的添加量优选相对于构成丙烯酸树脂组合物的树脂100质量份在0.2~10质量份的范围内使用。从成型时的热稳定性和耐候性的观点出发,更优选为0.4质量份以上,进一步优选为0.6质量份以上。另一方面,从防止制膜时工序污染的观点、成型体的透明性的观点出发,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下。

[0235] 作为磷系抗氧化剂,没有特别限定,优选具有碳原子数8以上的烷基的磷系抗氧化剂。作为具有碳原子数8以上的烷基的磷系抗氧化剂,没有特别限定,只要是作为具有碳原子数8以上的烷基的亚磷酸酯化合物的公知的磷系抗氧化剂即可。通过具有碳原子数8以上的烷基而能够提高丙烯酸消光树脂膜的消光外观。

[0236] 作为具有碳原子数8以上的烷基的磷系抗氧化剂,例如,可以举出亚磷酸三异癸酯(Cas号:25448-25-3,分子量503,产品例:ADEKA公司制ADK STAB 3010)等、亚磷酸三(2-乙基己基)酯(Cas号:301-13-3,分子量418,产品例:城北化学工业(株)制JP—308E, JPE—308E等)、亚磷酸三异癸酯(Cas号:25448-25-3,分子量502,产品例:城北化学工业(株)制JP—310)、亚磷酸三月桂酯(Cas号:3076-63-9,分子量587,产品例:城北化学工业(株)制JP—312L)、亚磷酸三异十三烷基酯(Cas号:77745-66-5,分子量629,产品例:城北化学工业(株)制JP—333E)、亚磷酸三(十八碳-9-烯-1-基)酯(Cas号:13023-13-7,分子量833,产品例:城北化学工业(株)制JP—318—0)、亚磷酸三(十八烷基)酯(Cas号:2082-80-6,分子量839,产品例:城北化学工业(株)制JP—318E)等。磷系抗氧化剂可以单独使用一种,也可以并用二种以上,也可以与其它抗氧化剂并用。

[0237] 具有碳原子数8以上的烷基的磷系抗氧化剂的添加量在丙烯酸树脂组合物中优选为0.45~2.00质量%,更优选为0.50~1.60质量%,进一步优选为0.60~1.20质量%。

[0238] 如果具有碳原子数8以上的烷基的磷系抗氧化剂的添加量为0.45质量%以上,则能够提高丙烯酸树脂组合物的消光外观和MFR保持率(M2/M1)。更详细而言,通过在制造丙烯酸树脂组合物的复合工序中具有碳原子数8以上的烷基的磷系抗氧化剂促进具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的交联反应来提高使用丙烯酸树脂组合物的具有消光性的面的消光外观。另外,通过在复合工序内促进具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的交联反应而使丙烯酸树脂组合物的MFR保持率(M2/M1)变得良好,由下一工序以后的交联反应的进行所致的流动性的降低得到抑制。

[0239] 如果具有碳原子数8以上的烷基的磷系抗氧化剂的添加量为2.00质量%以下,则能够提高使用丙烯酸树脂组合物的丙烯酸消光树脂膜的消光外观。更详细而言,由于在制造丙烯酸树脂组合物的复合工序中,熔融树脂的粘度在适当的范围,因此具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的分散程度变得良好,使用丙烯酸树脂组合物的丙烯酸消光树脂膜的消光外观提高。

[0240] <具有消光性的丙烯酸树脂组合物的性状>

[0241] (MFR保持率)

[0242] 丙烯酸树脂组合物的MFR保持率 (M2/M1) 由依据JIS K7210 (A法) 在温度240℃和负荷49N的条件下测定的保持时间20分钟的熔体流动速率 (M2) 与依据JIS K7210 (A法) 在温度240℃和负荷49N的条件下测定的保持时间4分钟的熔体流动速率 (M1) 之比而算出。

[0243] MFR保持率 (M2/M1) 优选为0.85~1.15的范围,更优选为0.9~1.1的范围。

[0244] 如果MFR保持率 (M2/M1) 为0.85以上,则能够使成型时的热稳定性变得更高,将树脂的由热劣化所致的熔融粘度的上升抑制得更低,能够使成型机内的滞留变得更少,抑制树脂的热劣化,因而优选。得到的成型体为膜的情况下,不易产生由热劣化物引起的被称为鱼眼的缺陷经时增加等不良情况,能够长时间进行膜成型等熔融挤出。

[0245] 如果MFR保持率 (M2/M1) 为1.15以下,则能够使成型时的热稳定性变得更高,将树脂的热分解抑制得更低,抑制由副反应所致的树脂的热劣化,因而优选。得到的成型体为膜的情况下,不易产生由热劣化物引起的被称为鱼眼的缺陷经时增加等不良情况,能够长时间进行膜成型等熔融挤出。

[0246] 丙烯酸树脂组合物的熔体流动速率 (M1) 的范围优选为1.0~10.0g/10min,更优选为1.5~7.0g/10min,进一步优选为2.0~6.0g/10min。

[0247] 如果熔体流动速率 (M1) 为1.0g/10min以上,则熔融粘度低,因此能够在成型加工时使成型机内的树脂滞留变得更少,因而优选。另外,如果为10.0g/10min以下,则熔融粘度不会过低,将丙烯酸树脂组合物成型时的制膜稳定性高,因而优选。

[0248] <具有消光性的丙烯酸树脂组合物的制造方法>

[0249] 丙烯酸树脂组合物可以通过作为一般的复合加工的使用挤出机的单轴混炼法、同方向双轴混炼法、异方向双轴混炼法等公知的方法来制造,优选双轴混炼法等混炼效果大的方法。

[0250] 作为优选的双轴挤出机,可举出东芝机械(株)制的TEM系列等。另外,作为螺杆构成,可举出具有输送丙烯酸树脂组合物的输送部和捏合区或熔融物的输送方向相反的螺杆段(螺旋的卷绕方向相反的螺杆段)等用于对丙烯酸树脂组合物进行混炼的混炼部的螺杆构成。

[0251] 另外,挤出机优选具有能够将作为原料的丙烯酸树脂组合物中的水分、由熔融混炼后的熔融物产生的挥发气体脱气的排气口。优选在排气口处设置如真空泵这样的减压用泵。通过上述设置而将产生水分、挥发气体高效地向挤出机外部排出。另外,也可以将用于除去混入到挤出原料中的异物等的丝网设置于挤出机的模头部前的区域,将异物从丙烯酸树脂组合物中除去。作为上述丝网,可例示使用金属网状物、烧结金属无纺布等的过滤器组件、换网器、叶盘型及褶裥型聚合物过滤器等。

[0252] 另外,作为增大混炼效果的方法,也可举出尽量提高螺杆的转速、减少丙烯酸树脂组合物的供给量的方法,这样熔融挤出的丙烯酸树脂组合物变得容易剪切发热,存在头部的温度变高的趋势。在挤出机内熔融混炼后的熔融物从具有设置于头部的直径3~5mm左右的喷嘴的模头挤出成线料,利用冷切法、热切法等进行切割,制成粒料。

[0253] <丙烯酸消光树脂膜>

[0254] 本发明的树脂组合物优选为消光膜用。通过将本发明的具有消光性的丙烯酸树脂组合物成型而能够制造本发明的丙烯酸消光膜。本发明的丙烯酸消光膜的消光性和热稳定

性优异。此外,由于能够减少膜制造时鱼眼的产生,因此得到的膜具有外观缺陷极少的特征。

[0255] (60°表面光泽度)

[0256] 本发明的丙烯酸消光树脂膜优选至少一个面的60°表面光泽度(G_s60°)小于100%。应予说明,本发明中,将 G_s60° 小于100%的面称为“具有消光性的面”。另外,将 G_s60° 为100%以上的面称为“不具有消光性的面”。

[0257] 为单层膜的情况下,是至少一个表面由具有消光性的面构成的消光丙烯酸树脂膜。

[0258] 另一方面, G_s60° 的下限优选为1%以上。 G_s60° 优选为5%以上且小于70%,更优选为6%以上且小于40%,特别优选为7%以上且小于30%。

[0259] 如果具有消光性的面的 G_s60° 为1%以上且小于100%,则得到的丙烯酸消光树脂膜具有消光性,高级感、深浅感等设计性、装饰性优异。

[0260] 另外,如果 G_s60° 小于70%,则没有因加工条件、制膜条件所致的影响,消光外观的稳定性优异。另一方面,如果 G_s60° 为5%以上,则可以不大量添加消光剂,流动性不会过度降低,长期运行性变得良好。另外,从经济的观点出发而优选。应予说明,膜的表面光泽度为依据JIS Z8741测定的值。

[0261] (算术平均粗糙度Ra)

[0262] 膜的算术平均粗糙度(Ra)优选为0.05以上,更优选为0.10以上,进一步优选为0.15以上,另一方面,优选为0.80以下,更优选为0.70以下,进一步优选为0.55以下,特别优选为0.50以下。如果Ra为0.05以上,则刺目感低,高级感、深浅感等设计性、装饰性优异。如果Ra为0.06以下,则消光细腻,外观设计性优异。应予说明,算术平均粗糙度(Ra)为依据JIS B0601—2001测定的值。

[0263] (轮廓曲线要素的平均长度Rsm)

[0264] 膜的轮廓曲线要素的平均长度(Rsm)优选为30以上,更优选为35以上,进一步优选为40以上。另外,优选为90以下,更优选为85以下,进一步优选为80以下。如果Rsm为30以上,则刺目感低,高级感、深浅感等设计性、装饰性优异。如果Rsm为90以下,则消光细腻,外观设计性优异。应予说明,轮廓曲线要素的平均长度(Rsm)为依据JIS B0601—2001测定的值。

[0265] (透明性)

[0266] 作为膜的光透射率,依据JIS K7361—1测定的全光线透射率优选为80%以上,更优选为85%以上,进一步优选为90%以上。如果全光线透射率为80%以上,则从未印刷装饰层的面观察印刷于膜的装饰层时为美观的。

[0267] 作为膜的雾度,如果全光线透射率为80%以上,则没有特别限制。从作为消光膜的外观的美观性的方面出发,雾度优选为95%以下,更优选为90%以下,进一步优选为85%以下。应予说明,膜的雾度为依据JIS K7136测定的值。

[0268] (鱼眼数)

[0269] 作为膜鱼眼数,从外观设计性的方面出发,厚度40 μm 的膜中的0.001 mm^2 以上的大小的鱼眼数优选小于500个/0.5 m^2 ,更优选小于450个/0.5 m^2 ,进一步优选为400/0.5 m^2 以下。如果0.001 mm^2 以上的鱼眼数小于500个/0.5 m^2 ,则膜的外观不良变少,加工时的层压性、印刷性变得良好,产品的损失变少。鱼眼数越少越好,下限值优选为0个/0.5 m^2 以上,最优选

为0个/0.5m²。

[0270] (膜的厚度)

[0271] 从膜的处理性、层压性变得良好的方面出发,膜的厚度优选为1μm以上,更优选为5μm以上。另外,从成型为膜状的制膜性、加工性良好的方面出发,优选为500μm以下,更优选为300μm以下。

[0272] <丙烯酸消光树脂层叠膜、层叠体>

[0273] 本发明的层叠膜具有由上述具有消光性的丙烯酸树脂组合物构成的消光丙烯酸树脂层与透明丙烯酸树脂层的层叠结构。层叠膜可以通过将上述单层的丙烯酸消光树脂膜与透明丙烯酸树脂膜(透明丙烯酸树脂层)进行层压来制造,也可以通过将具有消光性的丙烯酸树脂组合物和形成透明丙烯酸树脂层的组合物进行共挤出成型来制造。

[0274] 另外,为层叠膜的情况下,是在由非层叠面为具有消光性的面的消光丙烯酸树脂膜构成的消光丙烯酸树脂层上层叠有非层叠面为不具有消光性的面的透明丙烯酸树脂层而成的丙烯酸消光树脂膜。

[0275] 具有消光性的面可以使用后述具有消光性的丙烯酸树脂组合物而形成。透明丙烯酸树脂层可以使用后述不表现出消光性的透明丙烯酸树脂组合物而形成。

[0276] 另外,不具有消光性的面的60°表面光泽度(Gs60°)为100%以上。优选为120%以上,更优选为140%以上。

[0277] 如果不具有消光性的面的60°表面光泽度(Gs60°)为100%以上,则印刷适合性和层压适合性提高。即,为层叠膜的情况下,透明丙烯酸树脂层的非层叠面的平滑性优异,能够极大地减少印刷脱落。进而,将实施印刷后的层叠膜层叠于基材上而制成层叠体时,能够使透明丙烯酸树脂层的平滑性优异的面与基材接触的方式进行层叠,因此层压适合性优异。

[0278] 层叠膜中的消光丙烯酸树脂层与透明丙烯酸树脂层的层厚度的比率没有特别限制。其中,从丙烯酸消光树脂层叠膜的透明性、消光外观和印刷适合性的观点出发,优选为1/99~99/1,更优选为50/50~10/90(消光丙烯酸树脂层/透明丙烯酸树脂层)。

[0279] (透明丙烯酸树脂组合物)

[0280] 丙烯酸消光树脂层叠膜中的构成透明丙烯酸树脂层的透明丙烯酸树脂组合物没有特别限定,只要是不表现出消光性且包含丙烯酸树脂作为主成分的组合物即可。

[0281] 作为透明丙烯酸树脂组合物,可举出在具有消光性的丙烯酸树脂组合物中不含有作为消光成分(消光剂)所例示的成分的丙烯酸树脂组合物,作为优选例,除了作为表现出消光性的成分(消光剂)的具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)以外,可以适当使用含有在前述具有消光性的丙烯酸树脂组合物中可以使用的含有丙烯酸橡胶的聚合物(A)、不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C)、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂和各种添加剂等的丙烯酸树脂组合物。

[0282] (基材)

[0283] 作为将本发明的丙烯酸消光树脂层叠膜的透明丙烯酸树脂层侧层叠于基材而制成层叠体的情况下的基材的材质,例如,可举出树脂、木材单板、木材胶合板、颗粒板、中密度纤维板(MDF)等木材板、木质纤维板等水质板、铁、铝等金属等。

[0284] 作为上述树脂,可举出聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、乙烯-丙烯共聚物、

乙烯-丙烯-丁烯共聚物、烯烃系热塑性弹性体等聚烯烃系树脂、聚苯乙烯树脂、ABS树脂、AS树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯系树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂等通用的热塑性或热固性树脂、聚苯醚-聚苯乙烯系树脂、聚碳酸酯树脂、聚缩醛、聚碳酸酯改性聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯等通用工程树脂、聚砜、聚苯硫醚、聚苯醚、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、液晶聚酯、聚烯丙基系耐热树脂等超级工程树脂等、添加了玻璃纤维或无机填料(滑石、碳酸钙、二氧化硅、云母等)等增强材料、橡胶成分等改性剂的复合树脂或各种改性树脂等。

[0285] <层叠膜的制造方法>

[0286] 丙烯酸消光树脂膜可以利用熔融流延法、T型模头法、吹胀法等公知的方法来制造,从经济性的方面出发,优选T型模头法。另外,为层叠膜的情况下,可以通过利用T型模头多层法等将使用上述具有消光性的丙烯酸树脂组合物所成的消光丙烯酸树脂层和使用上述透明丙烯酸树脂组合物所成的透明丙烯酸树脂层进行共挤出而制成层叠膜。

[0287] 利用T型模头法成型为膜时,如果使用夹持于选自金属辊、非金属辊和金属带中的多个辊或带中进行制膜的方法,则能够提高所得到的膜的表面平滑性,抑制对膜进行印刷处理时的印刷脱落。应予说明,作为金属辊,可以例示日本专利第2808251号公报中记载的金属制镜面接触辊、或者W097/28950号公报中记载的由金属套筒(金属制薄膜管)和成型用辊构成的套筒接触方式中使用的辊等。另外,作为非金属辊,可以例示硅橡胶性等的接触辊等。此外,作为金属带,可以例示金属制的环形带等。应予说明,也可以将这些金属辊、非金属辊和金属带组合多个使用。

[0288] 以上所述的夹持于选自金属辊、非金属辊和金属带中的多个辊或带进行制膜的方法中,优选将熔融挤出后的可表现出消光性的丙烯酸树脂组合物以实质上没有堤部(树脂积存)的状态夹持,实质上不平延而进行面转印来制膜。不形成堤部(树脂积存)而进行制膜时,由于在冷却过程中可表现出消光性的丙烯酸树脂组合物不被压延而进行面转印,因此也能够降低由该方法制成的膜的加热收缩率。

[0289] 应予说明,利用T型模头法等进行熔融挤出时,也可以将用于除去混入到挤出原料中的异物等的丝网设置于挤出机的T型模头部前的区域将异物从可表现出消光性的丙烯酸树脂组合物中除去。作为上述丝网,可例示使用金属网状物、烧结金属无纺布等的过滤器组件、换网器、叶盘型及褶裥型聚合物过滤器等。

[0290] 层叠膜的厚度优选为300 μm 以下,进一步优选为200 μm 以下。另外,优选为15 μm 以上,进一步优选为40 μm 以上。如果厚度为15 μm 以上,则可在成型品外观中得到足够的深度,因而优选。另外,特别是在形成为复杂形状的情况下,通过拉伸而得到足够的厚度。另一方面,如果厚度为300 μm 以下,则会具有适当的刚性,因此存在层压性、二次加工性等提高的趋势,因而优选。另外,在每单位面积的质量的方面上,在经济性上有利。此外,制膜性稳定而容易制造膜。

[0291] 丙烯酸消光树脂膜可以根据需要实施用于赋予各种功能的表面处理。作为表面处理,可举出丝网印刷、喷墨印刷等印刷处理、赋予金属质感或用于防反射的金属蒸镀处理、溅射、湿式镀覆处理、用于提高表面硬度的表面固化处理、用于防止污染的拒水化处理或光催化剂层形成处理、以防止尘埃附着或者截止电磁波为目的的抗静电处理、形成防反射层、防眩处理等。

[0292] 上述处理中,在实施印刷处理的情况下,优选对膜进行单侧印刷处理,其中,从保

护印刷面、赋予高级感的方面出发,特别优选将印刷面配置于与基材树脂的粘接面的背面印刷处理。

[0293] <层叠体的制造方法>

[0294] 本发明的层叠体可以通过将上述层叠膜的透明丙烯酸树脂层侧层压于基材来制造。

[0295] 在对厚度薄且实质上为二维形状的基材层叠层叠膜的情况下,对于可热熔接的基材可以利用热层压等公知的方法进行贴合。另外,对于无法热熔接的基材,可以使用粘接剂、或者对层叠膜的透明丙烯酸树脂层侧进行粘合加工来贴合。

[0296] 另外,对三维形状的基材层叠层叠膜的情况下,可以通过将预先进行形状加工后的层叠膜插入到注射成型用模具中的嵌件成型法、在模具内真空成型后进行注射成型的模内成型法等公知的成型方法来贴合。这些之中,优选模内成型法。为模内成型法时,将层叠膜利用真空成型而成型为三维形状后,通过注射成型将基材树脂流入到该成型品中使其一体化,因此能够容易地得到表层具有层叠膜的成型品。另外,由于可以在一个工序中进行膜的成型和注射成型,因此作业性、经济性优异。

[0297] 作为模内成型法中的加热温度,为层叠膜软化的温度以上,通常优选为70~170℃。如果小于70℃,则有时成型变得困难,如果超过170℃,则表面外观恶化,或者脱模性变差。

[0298] 这样的层叠体由于外观、耐候性、透明性、印刷性、耐水白化性等优异,因此特别是作为浴室、厨房等的水周边部件、壁板材料等室外建材部件的保护膜非常有用,工业价值高。而且,层叠体也可以用于浴室、厨房等的水周边部件和外壁材料、壁板材料等外装建材部件的保护膜以外的用途。

[0299] 实施例

[0300] 以下,根据实施例和比较例对本发明进行进一步说明。应予说明,以下的说明中,与量比相关的“份”和“%”分别表示“质量份”和“质量%”,简写/简称是指表1中记载的化合物名称。

[0301] 首先,对评价方法、含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)和具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的制造例进行说明。

[0302] 表1

简写/简称	化合物名称
MMA	甲基丙烯酸甲酯
n-BA	丙烯酸正丁酯
BDMA	1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯
AMA	甲基丙烯酸烯丙酯
MA	丙烯酸甲酯
HEMA	甲基丙烯酸2-羟基乙酯
St	苯乙烯
LPO	月桂基过氧化物
CHP	过氧化氢异丙苯
tBH	叔丁基过氧化氢
[0303] RS610	单正十二烷氧基四氧乙烯磷酸钠 (Phosphano RS-610NA 东邦化学(株)制)
OTP	二-2-乙基己基磺基琥珀酸钠 (PELEX OT-P 花王(株)制)
n-OM	正辛硫醇
EDTA	乙二胺四乙酸二钠
SFS	甲醛次硫酸氢钠
BPEF	9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴 (双苯氧基乙醇芴)
BPF	9,9-双(4-羟基苯基)芴 (双酚芴)
PEG20000	聚乙二醇
MS-6	双(12-羟基硬脂酸)镁

[0304] <评价方法>

[0305] (具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的平均粒径)

[0306] 使用HORIBA(株)制的激光衍射散射式粒度分布测定装置LA-910对具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的质量平均粒径进行测定。

[0307] (具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的固有粘度)

[0308] 在氯仿溶剂中,在25℃下利用太阳电子工业制AVL-2C自动粘度计对具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的固有粘度进行测定。

[0309] (含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的平均粒径)

[0310] 使用大塚电子(株)制的光散射光度计DLS-700(商品名),利用动态光散射法来测定含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的质量平均粒径。

[0311] (含有丙烯酸橡胶的聚合物(A)的凝胶含有率)

[0312] 使以萃取前质量M计为0.5g的含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)溶解于丙酮50mL,将所得的丙酮溶液在65℃下回流4小时。对得到的萃取液使用高速冷却离心机(日立工机(株)制,商品名:CR21G)在4℃下以14000rpm的转速进行30分钟离心分离。利用倾析除去溶液,得到残留的固体。对该固体再次反复进行回流、离心分离、倾析,将得到的固体在50℃下干燥24小时,测定由此得到的丙酮不溶物的质量作为萃取后质量m。由萃取前质量M和萃取后质量m根据下述式算出含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)的凝胶含有率G(%)。

[0313] 凝胶含有率G(%) = (萃取后质量m(g)/萃取前质量M(g)) × 100

[0314] (含有丙烯酸橡胶的聚合物(A)、具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的Tg)

[0315] Tg使用各单体成分的均聚物的Tg的值(记载于聚合物手册[Polymer Handbook, J.Brandrup, Interscience, 1989])由FOX公式而算出。

[0316] (含有丙烯酸橡胶的聚合物(A)的分子量(Mw))

[0317] 含有丙烯酸橡胶的聚合物(A)的分子量(Mw)使用安装有将作为GPC柱的TSKgel SuperMultiporeHZ-N、TSKgel guardcolumn SuperMP(HZ)-H、TSKgel Super H-RC连接成的级联色谱柱的高速GPC装置HLC-8420GPC(东曹公司制)用溶剂THF以聚苯乙烯换算进行测定。

[0318] (熔体流动速率(M1))

[0319] 使用熔融指数测定仪(立山科学工业(株)制,型号:L227-42(L220型)),依据JIS K7210(A法),测定将样品量4g在温度240℃和负荷49N的条件下测定的保持时间4分钟的熔体流动速率(M1)。试样切取时间间隔根据试样的熔体流动速率(M1)设为30秒~120秒,从而测定每单位时间的排出量,算出g/10min的熔体流动速率(M1)。

[0320] (熔体流动速率(M2))

[0321] 使用熔融指数测定仪(立山科学工业(株)制,型号:L227-42(L220型)),依据JIS K7210(A法),测定将样品量4g在温度240℃和负荷49N的条件下测定的保持时间20分钟的熔体流动速率(M2)。试样切取时间间隔根据试样的熔体流动速率(M2)设为30秒~120秒,从而测定每单位时间的排出量,算出g/10min的熔体流动速率(M2)。

[0322] (MFR保持率(M2/M1))

[0323] MFR保持率(M2/M1)由前述的保持时间20分钟的熔体流动速率(M2)与保持时间4分钟的熔体流动速率(M1)之比而算出。

[0324] (化合物(D)和比较例的化合物的5%重量减少温度)

[0325] 使用差热-热重同步分析仪(Seiko Instruments公司制,型号:TG/DTA6200),在大气气氛下,以升温速度10℃/min测定化合物(D)的5%重量减少温度。将各实施例中使用的化合物(D)和比较例中使用的化合物的5%重量减少温度示于表2。

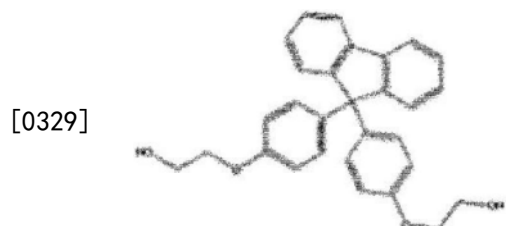
[0326] 表2

[0327]

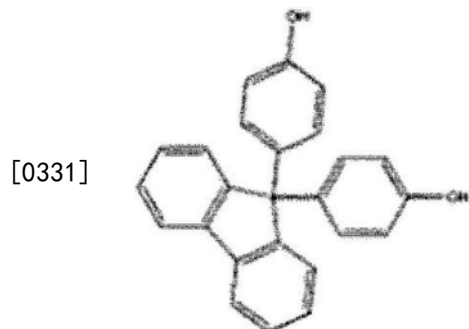
	5%重量减少温度(℃)
BPEF	346
BPF	317
2,2-双(4-羟基环己基)丙烷	209
1,4-双(2-羟基乙氧基)苯	220
PEG-20000	237

MS-6	293
Chimassorb 2020FDL	336

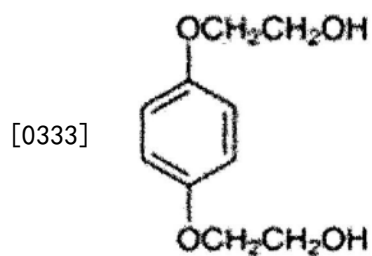
[0328] BPEF:9,9-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]芴



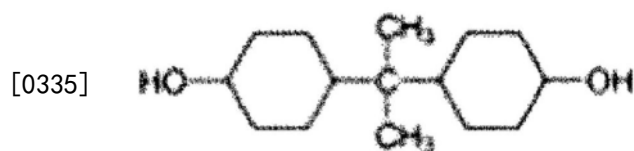
[0330] BPF:9,9-双(4-羟基苯基)芴



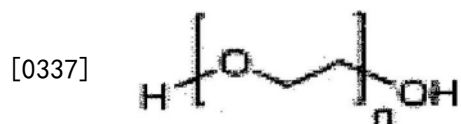
[0332] 1,4-双(2-羟基乙氧基)苯



[0334] 2,2-双(4-羟基环己基)丙烷

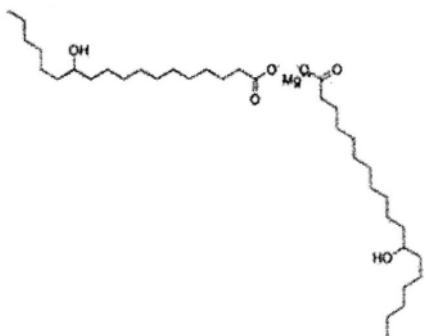


[0336] PEG-20000



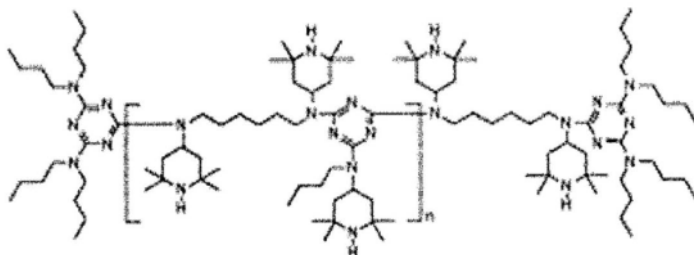
[0338] 双(1,2-羟基硬脂酸)镁 (MS-6)

[0339]



[0340] Chimassorb2020 FDL

[0341]



[0342] (与化合物(D)的环结构对应的范德瓦尔斯体积的合计 V^{Ring} 、以及 V^{Ring} 与化合物(D)的分子量 X 之比 V^{Ring}/X 的计算)

[0343] 与环结构对应的范德瓦尔斯体积的合计 V^{Ring} [\AA^3] 根据以下方法而算出。

[0344] 首先,切断连接环与除此以外的部位的单键,将产生的悬挂键用氢原子终止,由此制作与环部分和除此以外的部位对应的模型分子。此时,连接环彼此的单键未切断。继而,对分割前的分子和分割后的各个模型分子使用UniversalForceField(J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10024)进行结构优化,算出范德瓦尔斯体积。由于模型分子通过在悬挂键上键合氢原子来增加范德瓦尔斯体积,因此考虑不包括该增量在内的修正,由以下公式算出与环部分对应的范德瓦尔斯体积的合计 V^{Ring} [\AA^3]。

$$[0345] \quad V^{Ring} = V_{model}^{Ring} - N_H^{Ring} \times V_H$$

[0346] 在此,

$$[0347] \quad V_{model}^{Ring}$$

[0348] 为与环结构对应的模型分子的范德瓦尔斯体积的合计,

$$[0349] \quad N_H^{Ring}$$

[0350] 为在制作与环部分对应的模型分子时用于使与环部分对应的一侧的悬挂键终止的氢原子的总数,另外, V_H 为通过切断键并键合一个氢原子而增加的体积的平均值并由下述公式而算出。

$$[0351] \quad V_H = (V_{model} - V_b) / N_H$$

[0352] 这里, V_{model} 为分割后的由氢原子终止的整个模型分子的范德瓦尔斯体积的合计, V_b 为分割前的分子的范德瓦尔斯体积, N_H 为制作整个模型分子时用于终止悬挂键的氢原子的总数。结构优化和范德瓦尔斯体积的计算可以使用RDKit(<http://www.rdkit.org>)。由得

到的与环结构对应的范德瓦尔斯体积的合计 $V^{Ring} [\text{Å}^3]$ 和分子量(X)算出 V^{Ring}/X 。将结果示于表3。

[0353] 表3

	环结构	与环结构对应的范德瓦尔斯体积的合计 [Å ³] (V^{Ring})	分子量 (X)	V^{Ring}/X
[0354] BPEF	9,9-二苯基苧	293.51	438.52	0.67
BPF	9,9-二苯基苧	293.33	350.42	0.84
2,2-双(4-羟基环己基)丙烷	苯	72.15	198.22	0.36
1,4-双(2-羟基乙氧基)苯	环己烷	181.21	240.39	0.75
PEG-20000	无	0.00	20000	0.00
MS-6	无	0.00	623.26	0.00
Chimassorb 2020 FDL (n=2)	哌啶 三嗪	765.82	2425.95	0.32
Chimassorb 2020 FDL (n=3)	哌啶 三嗪	1026.08	3108.05	0.33

[0355] (透明性(全光线透射率、雾度))

[0356] 使用雾度计(日本电色工业(株)制,商品名:Haze Meter NDH4000),在光源D65、温度25°C的条件,全光线透射率依据JIS K7361-1进行测定,雾度依据JIS K7136进行测定。

[0357] (60°表面光泽度(Gs60°))

[0358] 使用光泽计(柯尼卡美能达(株)制,商品名:GM-268Plus),依据JIS Z8741,对膜的具有消光性的面的长边方向(MD)和宽度方向(TD)的60°表面光泽度进行测定。

[0359] (算术平均粗糙度(Ra)和轮廓曲线要素的平均长度(Rsm))

[0360] 使用表面粗糙度测定机((株)东京精密制,商品名:SURFCOM 1400D),依据JIS B0601-2001,测定以测定长度4.0mm、评价长度4.0mm、截止波长0.8mm、测定速度0.3mm/s的条件测定的算术平均粗糙度(Ra)和轮廓曲线要素的平均长度(Rsm)。应予说明,对如膜这样的长条状的样品进行测定时,在宽度方向(TD)或长边方向(MD)都可以进行测定,但在评价时,需要仅在TD或者仅在MD进行。

[0361] 应予说明,算术平均粗糙度(Ra)是指从粗糙度曲线在其平均线的方向抽取基准长度,在该抽取部分的平均线的方向取X轴,在纵倍率的方向取Y轴,将粗糙度曲线用 $y=f(x)$ 表示时将由下式求出的值用微米(μm)表示的值。

$$[0362] \quad Ra = \frac{1}{l} \int_0^l [f(x)] dx$$

[0363] 轮廓曲线要素的平均长度(Rsm)为基准长度中的轮廓曲线要素的长度 X_{si} 的平均,为将由下式求出的值用微米(μm)表示的值。另外, X_{si} 为与一个轮廓曲线要素对应的长度。

$$[0364] \quad Rsm = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m X_{si}$$

[0365] (膜的鱼眼数)

[0366] 使用离线型FE计数器((株)MEC,型号:LSC-4500),检测膜中的大小为 0.001mm^2 以上的鱼眼。另外,测定面积设定成计为 0.5m^2 ,测定 0.5m^2 中的鱼眼的总数。

[0367] <含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)>

[0368] (制造例1)含橡胶多级聚合物(I)的制造

[0369] 向具备搅拌机的容器内装入去离子水10.8份后,投入由MMA0.3份、n-BA4.5份、BDMA0.2份、AMA0.05份和CHP0.025份构成的单体成分(i-a-1),在室温下搅拌混合。接着,一边搅拌一边向上述容器内投入RS610 1.3份,继续搅拌20分钟来制备“乳化液1”。

[0370] 接下来,向带有回流冷凝器的聚合容器内投入去离子水156.0份,升温到 74°C 。进而,在去离子水4.5份中加入甲醛次硫酸氢钠0.20份、硫酸亚铁0.0001份和EDTA0.0003份而制备混合物,将该混合物投入到上述聚合容器内。接着,在氮气氛下一边搅拌,一边将上述乳化液1用9分钟滴加到聚合容器内后,继续反应15分钟,结束第一弹性聚合物(I-a1)的聚合。

[0371] 接着,将由MMA9.6份、n-BA14.4份、BDMA1份、AMA0.25份和CHP0.016份构成的单体成分(i-a-2)用90分钟滴加到上述聚合容器内后,继续反应60分钟,生成第二弹性聚合物(I-a2)。由此得到包含第一弹性聚合物(I-a1)和第二弹性聚合物(I-a2)的弹性聚合物(I-A)。应予说明,将第一弹性聚合物(I-a1)用的单体成分和第二弹性聚合物(I-a2)用的单体成分分别独自以与上述相同的条件进行聚合时,聚合物(I-a1)的 T_g 为 -48°C ,聚合物(I-a2)的 T_g 为 -10°C 。

[0372] 接着,将由MMA6份、MA4份、AMA0.075份和CHP0.013份构成的单体成分(i-c)用45分钟滴加到上述聚合容器内后,继续反应60分钟,形成中间聚合物(I-C)。应予说明,将中间聚合物(I-C)用的单体成分独自以与上述相同的条件进行聚合时,聚合物(I-C)的 T_g 为 60°C 。

[0373] 接着,将由MMA57份、MA3份、t-BHP 0.075份和n-OM 0.264份构成的单体成分(i-b)用140分钟滴加到上述聚合容器内后,继续反应60分钟,形成硬质聚合物(I-B),得到含橡胶多级聚合物(I)的聚合物胶乳。得到的胶乳状的含橡胶多级聚合物(I)的平均粒径为 $0.11\mu\text{m}$ 。应予说明,将硬质聚合物(I-B)用的单体成分独自以与上述相同的条件进行聚合时,硬质聚合物(I-B)的 T_g 为 99°C 。

[0374] 滤材使用安装有SUS制筛网(平均网眼: $54\mu\text{m}$)的振动型过滤装置,将得到的含橡胶多级聚合物(I)的聚合物胶乳进行过滤后,在含有乙酸钙3.5份的水溶液中盐析,水洗回收后,进行干燥,得到粉体状的含橡胶多级聚合物(I)。在表4中示出各单体成分的一览。应予说明,含橡胶多级聚合物(I)的凝胶含有率为70%, M_w 为58000。

[0375] (制造例2)含橡胶多级聚合物(II)的制造

[0376] 将各单体成分如表4所示地变更,除此以外,利用与制造例1同样的方法来制造橡胶多级聚合物(II)。

[0377] 向具备搅拌机的容器内装入去离子水10.8份后,投入由MMA0.3份、n-BA4.5份、BDMA0.2份、AMA0.05份和CHP0.025份构成的单体成分,在室温下搅拌混合。接着,一边搅拌,一边将RS610 1.1份投入到上述容器内,继续搅拌20分钟来制备“乳化液”。

[0378] 接下来,向带有回流冷凝器的聚合容器内投入去离子水155.8份,升温到 74°C 。进而,在去离子水4.5份中加入甲醛次硫酸氢钠0.20份、硫酸亚铁0.0001份和EDTA0.0003份而

制备混合物,将该混合物投入到上述聚合容器内。接着,在氮气氛下一边搅拌,一边将上述乳化液用9分钟滴加到聚合容器内后,继续反应15分钟,结束第一弹性聚合物(II-a1)的聚合。

[0379] 接着,将由MMA1.5份、n-BA22.5份、BDMA1份、AMA0.25份和CHP0.016份构成的第二弹性单体成分用90分钟滴加到上述聚合容器内后,继续反应60分钟,生成第二弹性聚合物(II-a2)。由此得到包含第一弹性聚合物(II-a1)和第二弹性聚合物(II-a2)的弹性聚合物。应予说明,将第一弹性聚合物(II-a1)用的单体成分和第二弹性聚合物(II-a2)用的单体成分分别各自以与上述相同的条件进行聚合时,聚合物(II-a1)的T_g为-45℃,聚合物(II-a2)的T_g为-45℃。

[0380] 接着,将由MMA6份、n-BA4份、AMA0.075份和CHP0.013份构成的单体成分用45分钟滴加到上述聚合容器内后,继续反应60分钟,形成中间聚合物(II-C)。应予说明,将中间聚合物(II-C)用的单体成分各自以与上述相同的条件进行聚合时,聚合物(II-C)的T_g为20℃。

[0381] 接着,将由MMA55.2份、n-BA4.8份、t-BHP0.075份和n-OM 0.220份构成的单体成分用140分钟滴加到上述聚合容器内后,继续反应30分钟,形成硬质聚合物(II-B),由此得到含橡胶多级聚合物(II)的聚合物胶乳。得到的胶乳状的含橡胶多级聚合物(II)的平均粒径为0.12μm。应予说明,将硬质聚合物(II-B)用的单体成分各自以与上述相同的条件进行聚合时,硬质聚合物(II-B)的T_g为84℃。

[0382] 滤材使用安装有SUS制的筛网(平均网眼:54μm)的振动型过滤装置,将得到的含橡胶多级聚合物(II)的聚合物胶乳进行过滤后,在含有乙酸钙3份的水溶液中盐析,水洗回收后,进行干燥,得到粉体状的含橡胶多级聚合物(II)。在表3中示出各单体成分的一览。应予说明,含橡胶多级聚合物(II)的凝胶含有率为60%,M_w为58000。

[0383] (制造例3)含橡胶多级聚合物(III)的制造

[0384] 将各单体成分如表3所示地变更,除此以外,利用与制造例1同样的方法来制造橡胶多级聚合物(III)。

[0385] 向带有回流冷凝器的聚合容器内投入去离子水186.3份,升温到79℃。进而,在去离子水3.4份中加入甲醛次硫酸氢钠0.25份、硫酸亚铁0.000025份和EDTA0.000075份而制备混合物,将该混合物投入到上述聚合容器内。

[0386] 接下来,在氮气氛下一边搅拌,一边将由MMA11.25份、n-BA12.5份、St1.25份、BDMA0.75份、AMA0.09份和CHP0.044份构成的单体成分与RS610 0.75份的混合物的1/10投料量用4分钟滴加到聚合容器内后,继续反应15分钟,然后,将上述混合物的剩余的9/10投料量用108分钟滴加到聚合容器内后,在反应40分钟的时刻投入甲醛次硫酸氢钠0.125份,继续反应55分钟,结束第一弹性聚合物的聚合。

[0387] 接着,将由MMA30.94份、n-BA6.56份、BDMA0.09份、AMA0.66份和CHP0.106份构成的单体成分用180分钟滴加到上述聚合容器内后,在反应105分钟的时刻投入甲醛次硫酸氢钠0.125份,继续反应120分钟,生成第二弹性聚合物。由此得到包含第一弹性聚合物和第二弹性聚合物的弹性聚合物。6-36

[0388] 接着,将由MMA35.63份、MA1.88份、t-BHP0.064份和n-OM 0.113份构成的单体成分用120分钟滴加到上述聚合容器内,形成硬质聚合物,得到含橡胶多级聚合物(III)的聚

合物胶乳。得到的胶乳状的含橡胶多级聚合物(III)的平均粒径为 $0.26\mu\text{m}$ 。99

[0389] 滤材使用安装有SUS制的筛网(平均网眼: $54\mu\text{m}$)的振动型过滤装置,将得到的含橡胶多级聚合物(III)的聚合物胶乳进行过滤后,在含有乙酸钙5.0份的水溶液中盐析,水洗回收后,进行干燥,得到粉体状的含橡胶多级聚合物(III)。在表3中示出各单体成分的一览。应予说明,含橡胶多级聚合物(III)的凝胶含有率为90%, M_w 为45000。

[0390] 表4

含橡胶多级聚合物			(I)	(II)	(III)	
聚合物	单体成分	化合物名称	质量份	质量份	质量份	
弹性聚合物 I-A	第一弹性 聚合物 I-a1	单体成分 (i-a-1)	MMA	0.3	0.3	11.25
			n-BA	4.5	4.5	12.5
			-	-	-	1.25
			BDMA	0.2	0.2	0.75
			AMA	0.05	0.05	0.09
		CHP	0.025	0.025	0.044	
	第二弹性 聚合物 I-a2	单体成分 (i-a-2)	MMA	9.6	1.5	30.94
			n-BA	14.4	22.5	6.56
			BDMA	1	1	0.09
			AMA	0.25	0.25	0.66
CHP			0.016	0.016	0.106	
中间聚合物 I-C	单体成分 (i-c)	MMA	6	6	-	
		MA	4	4	-	
		AMA	0.075	0.075	-	
		CHP	0.013	0.013	-	
硬质聚合物 I-B	单体成分 (i-b)	MMA	57	55.2	35.63	
		MA	3	4.8	1.88	
		t-BHP	0.075	0.075	0.064	
		n-OM	0.264	0.220	0.113	

[0392] <具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)>

[0393] (制造例4)含有羟基的聚合物的制造

[0394] 向带有回流冷凝器的聚合容器内投入由去离子水262份、磷酸三钙10%浆料13.8份、MMA60.0份、MA10.0份、甲基丙烯酸2-羟基乙酯30.0份、正十二烷基硫醇0.25份和过氧化月桂酰0.52份构成的单体混合物,将聚合容器内的气氛用氮气进行充分置换。接下来,将单体混合物一边搅拌一边升温到 78°C ,在氮气氛下反应2小时。

[0395] 接着,将聚合容器内的液温升温到 85°C 后,添加过硫酸钾0.022份,进一步保持90分钟而得到聚合物的珠。将得到的聚合物的珠在150目(网眼 $100\mu\text{m}$)的条件进行筛分,将通过筛网的珠脱水、干燥而得到含有羟基的聚合物的珠。得到的含有羟基的聚合物的玻璃化转变温度为 77°C ,固有粘度为 0.069L/g ,平均粒径为 $90\mu\text{m}$ 。

[0396] <透明丙烯酸树脂>

[0397] (制造例5)透明丙烯酸树脂组合物的制造

[0398] 添加制造例1中得到的含橡胶多级聚合物(I)80份和制造例3中得到的含橡胶多级

聚合物(III)10份、作为不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C)的甲基丙烯酸烷基酯—丙烯酸烷基酯共聚物(三菱化学(株)制;商品名:ACRYPET MD)10份、作为添加剂的苯并三唑系紫外线吸收剂(BASF JAPAN(株)制;商品名:Tinuvin234)1.4份、受阻胺系光稳定剂((株)ADEKA制;商品名:ADK STAB LA—57G)0.3份、受阻酚系抗氧化剂(BASF JAPAN(株)制;商品名:Irganox1076)0.1份后,使用亨舍尔搅拌机进行混合。然后,使用双轴挤出机(东芝机械(株)制,商品名:TEM—35B,以下同样)在机筒温度180~240℃和模头温度240℃的条件下,一边用筛网(日本精线(株)制,商品名:NF—12T,公称过滤直径40 μ m)除去夹杂物一边挤出成线状,通过水槽冷却后切断而得到透明丙烯酸树脂组合物的粒料。

[0399] <实施例1>

[0400] 作为表5所示的具有消光性的丙烯酸树脂组合物,添加作为含有丙烯酸橡胶的聚合物(A)的制造例1中得到的含橡胶多级聚合物(I)75份、作为不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C)的甲基丙烯酸烷基酯—丙烯酸烷基酯共聚物(三菱化学(株)制;商品名:ACRYPET VH(MMA/MA=97/3))23份、作为具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)的制造例4中得到的含有羟基的聚合物2份、作为化合物(D)的9,9—双[4—(2—羟基乙氧基)—苯基]芴(双苯氧基乙醇芴,BPEF,大阪燃气化学(株)制;商品名:OGSOLMF—11)2.5份、丙烯酸系高分子外润滑剂(三菱化学(株)制;商品名:METABLEN L—1000)1.6份和高分子量丙烯酸聚合物(三菱化学(株)制;商品名:METABLEN P—551A)1份、作为添加剂的磷系抗氧化剂(城北化学工业(株)制;商品名:JP—333E)1.1份、苯并三唑系紫外线吸收剂((株)ADEKA制;商品名:ADK STAB LA—31RG)1.1份、受阻胺系光稳定剂((株)ADEKA制;商品名:ADK STAB LA—57G)0.9份、受阻酚系抗氧化剂((株)ADEKA制;商品名:ADK STAB AO—60)0.7份后,使用亨舍尔搅拌机进行混合。然后,使用双轴挤出机(东芝机械(株)制,商品名:TEM—35B)在机筒温度170~240℃和模头温度240℃的条件下一边用200目的筛网除去夹杂物一边挤出成线状,通过水槽冷却后切断而制成粒料。在螺杆转速280rpm、排出量20.0kg/h下的模具出口树脂温度为286℃。得到的粒料的熔体流动速率(M1)为5.8g/10min,熔体流动速率(M2)为5.8g/10min,MFR保持率(M2/M1)为1.01,将评价结果示于表5。

[0401] 得到的粒料在85℃下除湿干燥过夜,使用安装有宽度300mm的T型模头的设置了200目筛网的40mm ϕ 的非排气螺杆型挤出机(L/D=26),在机筒温度200~240℃、T型模头温度245℃的条件下制成40 μ m厚度的丙烯酸消光树脂膜。得到的丙烯酸消光树脂膜的算术平均粗糙度(Ra)(μ m)在MD为0.10,以及在TD为0.12,轮廓曲线要素的平均长度(Rsm)(μ m)在MD为70.7,以及在TD为69.6,60°表面光泽度(Gs60°)在MD为44.1%,以及在TD为45.9%,鱼眼数(个/0.5m²)为235个/0.5m²。将评价结果示于表5。

[0402] <实施例2~18、实施例20~23、比较例1~8>

[0403] 使具有消光性的丙烯酸树脂组合物为表5~7所示的组成,除此以外,与实施例1同样地实施。应予说明,实施例20~23和比较例5、6中,使用BASF(株)制;商品名:Chimassorb2020 FDL(分子量2600~3400)作为光稳定剂。将得到的粒料和丙烯酸消光树脂膜的评价结果示于表5~7。

[0404] <实施例19>

[0405] 将作为构成消光丙烯酸树脂层的具有消光性的丙烯酸树脂组合物的实施例12中得到的粒料、和作为构成透明丙烯酸树脂层的透明丙烯酸树脂组合物的制造例5中得到的

粒料在85℃下除湿干燥过夜。使用设置有200目筛网的30mm φ的非排气螺杆型挤出机,在机筒温度200~240℃的条件下将具有消光性的丙烯酸树脂组合物塑化,另一方面,使用设置有500目筛网的40mm φ的非排气螺杆型挤出机,在机筒温度220~240℃的条件下将透明丙烯酸树脂组合物塑化,接着利用设定为245℃的宽度500mm的2种2层用多歧管T型模头,以透明丙烯酸树脂层侧与镜面冷却辊接触的方式制成厚度75μm的层叠膜。

[0406] 观察层叠膜的截面,结果,消光丙烯酸树脂层的厚度为7.5μm,透明丙烯酸树脂层的厚度为67.5μm。另外,消光丙烯酸树脂层的未层叠透明丙烯酸树脂层的一侧的算术平均粗糙度(Ra)(μm)在MD为0.15,以及在TD为0.14,轮廓曲线要素的平均长度(Rsm)(μm)在MD为42.7,以及在TD为49.7,60°表面光泽度(Gs60°)在MD为27.8%,以及在TD为28.9%。透明丙烯酸树脂层的未层叠由消光丙烯酸树脂膜构成的消光丙烯酸树脂层的一侧的60°表面光泽度(Gs60°)在MD为145%,以及在TD为146%。将评价结果示于表6。

[0407] 表5

[0408]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
		75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
具有消光性的丙烯酸树脂组合物 (质量份)	含丙烯酸酯的聚合物(A)											
	含丙烯酸酯的聚合物(B)		4	6	6	8	10	12	14	6	6	6
	具有反应性基团的丙烯酸酯系聚合物	23	21	19	19	17	15	13	11	19	19	19
	不具有反应性基团的丙烯酸酯系聚合物(C)	2.5	2.5	2.5	5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-	-
	化合物(D)											
	2,2-双(4-羟基环己基)丙烷										2.5	-
	1,4-双(2-羟基乙氧基)苯										-	2.5
	丙烯酸系溶剂											
	丙酮系高分子丙烯酸酯	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	高分子重丙烯酸酯	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	丙烯酸酯	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	丙烯酸酯	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	丙烯酸酯	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	紫外线吸收剂	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	光稳定剂											
粒料物性	酸系抗氧化剂(质量%)	1.01	1.01	1.01	0.99	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
	化合物(D)(质量%)	2.30	2.30	2.30	4.49	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30
	固体流动速率(M1)(g/10min)	5.8	4.9	4.4	5.8	4.0	3.5	2.9	2.4	4.1	4.9	5.2
	熔体流动速率(M2)(g/10min)	5.8	4.9	4.4	5.7	3.9	3.4	2.8	2.2	4.3	4.9	5.1
	MFR保留率(M2/M1)[-]	1.01	0.99	1.00	0.99	0.97	0.98	0.96	0.94	1.04	0.99	0.99
	鱼眼数(个/0.5m ²)	235	205	47	131	16	27	30	19	103	328	358
	全光谱透射率	91.5	92.1	93.8	93.8	95.5	96.5	97.3	97.7	93.8	93.4	93.8
	雾度	31.8	56.9	71.8	72.8	80.8	85.2	88.4	90.5	71.6	69.7	72.3
	MD	0.10	0.20	0.29	0.24	0.35	0.46	0.56	0.65	0.22	0.30	0.29
	TD	0.12	0.19	0.24	0.27	0.34	0.45	0.52	0.64	0.23	0.26	0.30
	MD	70.7	56.7	72.8	75.5	69.5	67.5	66.1	77.6	66.8	71.6	68.3
	TD	69.6	58.0	80.4	79.7	79.8	63.6	74.1	71.5	88.1	80.5	73.4
	MD	44.1	20.6	13.4	12.8	10.0	8.3	7.1	6.4	13.9	13.4	12.9
	TD	45.9	21.3	13.5	12.8	10.1	8.5	7.3	6.6	14.0	13.4	12.8
	60° 表面光泽度											
膜物性	算术平均粗糙度(Re)[μm]											
	轮廓曲线要素的平均长度(Rsm)[μm]											

[0409] 表6

[0410]

		实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23
		75	75	75	75	75	50	50	75	75	75	75	75
具有消光性的丙烯酸树脂组合物 (质量份)	含有丙烯酸系骨架的聚合物(A)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	含有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)	5	5	5	5	5	5	8	5	7	7	7.5	10
	不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C)	20	20	20	20	20	20	17	20	18	18	17.5	15
	化合物(D)	2	2	2	1	3	2	2	2.5	2	2.5	2.5	2.5
	2,2-双(4-羟基苯基)丙烷	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,4-双(2-羟基乙氧基)苯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	丙烯酸系高分子外用清剂	1.6	3	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	0.8	0.8	0.8
	高分子量丙烯酸系聚合物	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	3
	偶系抗氧化剂	0.7	0.7	1.1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.7	0.7	0.7	0.7
	紫外吸收剂	0.9	0.9	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
光稳定剂	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.4	0.9	0	0	0	
粒状物性	偶系抗氧化剂(质量%)	0.65	0.64	1.01	0.65	0.64	0.65	0.65	0.45	0.65	0.64	0.64	0.64
	偶系抗氧化剂(质量%)	1.85	1.83	1.85	0.93	2.75	1.85	1.85	2.29	1.85	2.28	2.29	2.29
	熔体流动速率(M1)(g/10min)	4.5	4.3	4.7	4.1	4.9	5.0	4.0	4.0	4.2	3.4	3.2	3.0
	熔体流动速率(M2)(g/10min)	4.4	4.2	4.6	4.0	4.8	4.9	3.4	3.4	4.1	3.4	3.2	2.4
	WPI质量率(M2/M1)(%)	0.98	0.98	0.99	0.99	0.98	0.98	0.85	0.85	0.98	1.02	1.01	1.01
	鱼眼数(个/0.5m ²)	94	309	111	286	72	229	105	105	-	86	59	76
	全光谱透射率	92.1	92.2	93.0	92.2	91.9	91.7	91.9	91.0	91.0	92.1	91.4	93.5
	雾度	62.2	61.9	67.3	61.1	59.0	58.4	60.7	61.7	63.5	64.7	63.5	61.7
	MD	0.22	0.21	0.24	0.22	0.20	0.20	0.24	0.15	0.15	0.33	0.24	0.49
	TD	0.22	0.24	0.24	0.22	0.20	0.22	0.25	0.14	0.14	0.31	0.26	0.47
膜物性	算术平均粗糙度(Ra)[μm]	72.9	74.9	65.8	60.8	59.5	66.9	88.5	42.7	108.8	84.5	99.5	99.5
	轮廓曲线要素的平均长度(Rsm)[μm]	76.3	82.3	71.0	56.9	67.5	63.4	72.1	49.7	77.9	76.6	74.2	74.2
	MD	16.5	17.3	16.2	16.6	17.2	18.8	15.8	27.8	14.4	14.8	14.2	10.3
	TD	16.4	17.2	16.2	16.9	17.2	18.3	15.2	28.9	14.3	14.6	14.4	11.4

[0411] 表7

[0412]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
具有消光性的 丙烯酸树脂组合物 (质量份)	含有丙烯酸系橡胶的聚合物(A)	75	50	50	50	50	50	75	75
	含橡胶聚合物(II)	-	25	25	25	25	25	-	-
	含有羟基的聚合物	6	5	5	5	8	7	6	6
	不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(B)	19	20	20	20	17	18	19	19
	不具有反应性基团的丙烯酸系聚合物(C)	-	-	-	-	-	-	-	-
	化合物(D)	-	-	-	-	-	-	-	-
	2,2-双(4-羟基环己基)丙烷	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,4-双(2-羟基乙氧基)苯	-	-	-	-	-	-	-	-
	PEG-20000	-	-	-	-	-	-	2.5	-
	MS-6	-	-	-	-	-	-	-	2.5
	丙烯酸系高分子外用溶剂	1.6	1.6	1.6	1.6	0.4	0.4	1.6	1.6
	高分子量丙烯酸系聚合物	1	1	1	1	3	3	1	1
	磷系抗氧化剂	1.1	0.7	0.5	0.3	0.7	0.7	1.1	1.1
	酚系抗氧化剂	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	紫外吸收剂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
光稳定剂	0.9	0.9	0.9	0.9	-	-	0.9	0.9	
磷系抗氧化剂(质量%)	-	-	-	-	0.2	0.2	-	-	
化合物(D)(质量%)	1.03	0.66	0.47	0.28	0.66	0.66	1.01	1.01	
粒料物性	熔体流动速率(M1)(g/10min)	3.5	4.4	4.4	4.3	2.9	3.6	5.2	5.8
	熔体流动速率(M2)(g/10min)	3.5	4.4	3.9	3.4	2.9	3.4	5.1	4.1
	MFR保持率(M2/M1)[-]	1.01	1.01	0.89	0.78	1.00	0.96	0.98	0.71
	鱼眼数(个/0.5m ²)	707	586	799	508	1309	1216	599	1227
	透明度	93.6	91.8	91.1	91.1	93.3	92.6	93.9	91.2
膜物性	全光谱透射率	69.1	57.8	44.7	32.1	69.2	63.2	72.8	57.3
	雾度	0.15	0.19	0.13	0.11	0.19	0.23	0.28	0.32
	MD	0.22	0.21	0.15	0.11	0.22	0.25	0.30	0.33
	TD	64.8	69.0	84.4	76.8	94.9	77.4	74.5	121.8
	算术平均粗糙度(Ra)[μm]	90.7	92.0	69.1	75.5	83.6	69.8	75.3	125.9
膜物性	轮廓曲线要素的平均长度(Rsm)[μm]	14.7	18.5	22.3	29.8	13.8	15.3	13.4	15.3
	60°表面光泽度	14.7	17.8	21.9	28.3	13.7	14.8	13.4	15.5
	TD	14.7	17.8	21.9	28.3	13.7	14.8	13.4	15.5

[0413] 根据上述实施例和比较例,表明以下内容。

[0414] 可知:使用本发明的具有消光性的丙烯酸树脂组合物的丙烯酸消光膜和层叠膜

(实施例1~23)与使用不添加化合物(D)的丙烯酸树脂组合物的比较例的膜相比,鱼眼数减少。

[0415] 例如,可知即便将除了有无化合物(D)以外具有相同组成的丙烯酸消光树脂膜(实施例3、4、9、10和11)和比较例1的膜、以及实施例17和比较例2的膜进行比较,鱼眼数也减少。此外,对于使用参照专利文献1(WO2019/244791)的实施例生产的具有消光性的丙烯酸树脂组合物所得的丙烯酸消光树脂膜(比较例5、6),也为良好的鱼眼数。在此基础上,使用不具有环结构而仅具有反应性基团的化合物的比较例7、8中,未见鱼眼数减少。另外,实施例1~23的丙烯酸消光树脂膜的消光外观的高级感、深浅感等设计性、装饰性良好。

[0416] 产业上的可利用性

[0417] 本发明的具有消光性的丙烯酸树脂组合物能够提供一种能够减少作为膜的外观不良的鱼眼、具有良好的消光外观、成型时的热稳定性高、具有可稳定生产的消光性、以及外观设计性优异、可用于各种用途的丙烯酸消光树脂膜。

[0418] 如以上所说明的那样由本发明的树脂组合物制造的消光膜、层叠膜、装饰膜、层叠片和层叠成型品特别适合是车辆用途、建材用途。作为具体例,可以适当地用于仪表板、控制台箱、仪表罩、门锁挡板、转向盘、动力窗开关基座、中央仪表群、仪表板等汽车内部装饰用途,挡雨条、保险杠、保险杠防护、侧面挡泥板、车身面板前格栅、支柱安装、轮盖、中柱、车门后视镜、中饰、侧饰、门饰、窗饰等、窗、前灯罩、尾灯罩、防风部件等汽车外部装饰用途,AV设备或家具产品的前面板、按钮、徽章、表面装饰材料等用途,手机等的外壳、显示窗、按钮等用途,以及家具用外部装饰材料用途,墙面、天花板、地板等建筑用内部装饰材料用途,壁板等外壁、围墙、屋顶、门、破风板等建筑用外部装饰材料用途,窗框、门、扶手、门槛、鸭居(门框上的梁木)等家具类的表面装饰材料用途,各种显示器、透镜、反射镜、护目镜、窗玻璃等光学部件用途,或者火车、飞机、船舶等汽车以外的各种交通工具的内外装饰用途,瓶、化妆品容器、小物件收纳盒等各种包装容器和材料,赠品、小物件等杂货等其它各种用途等。