

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-24794

(P2018-24794A)

(43) 公開日 平成30年2月15日(2018.2.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 53/00 (2006.01)	C O 8 L 53/00	4 J O O 2
C O 8 L 101/12 (2006.01)	C O 8 L 101/12	4 J O 2 6
C O 8 F 293/00 (2006.01)	C O 8 F 293/00	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-158416 (P2016-158416)	(71) 出願人	000001085
(22) 出願日	平成28年8月12日 (2016.8.12)		株式会社クラレ
			岡山県倉敷市酒津1621番地
		(72) 発明者	赤井 真
			茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
			社クラレ内
		(72) 発明者	大島 啓志
			茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
			社クラレ内
		(72) 発明者	松本 章
			東京都千代田区大手町1-1-3 株式会
			社クラレ内
		Fターム(参考)	4J002 BC072 BP031 GA01 GB01 GC00
			GL00 GN00 GP00 GQ00
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性重合体組成物及び成形体

(57) 【要約】

【課題】耐熱性、透明性、柔軟性に優れ、成形体の外観にも優れる熱可塑性重合体組成物を提供することである。また、上記熱可塑性重合体組成物からなる上記特性を有する成形体を提供すること。

【解決手段】アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック(a1)の両末端にそれぞれメタクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック(a2)が結合した構造を分子内に少なくとも一つ有し、重量平均分子量が10,000~150,000であり、重合体ブロック(a2)の含有量が30質量%以上60質量%以下であるアクリル系ブロック共重合体(A)と耐熱透明樹脂(B)とを含み、アクリル系ブロック共重合体(A)と耐熱透明樹脂(B)との質量比[(A)/(B)]が85/15~1/99である熱可塑性重合体組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック (a 1) の両末端にそれぞれメタクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック (a 2) が結合した構造を分子内に少なくとも一つ有し、重量平均分子量が 10,000~150,000 であり、重合体ブロック (a 2) の含有量が 30 質量%以上 60 質量%以下であるアクリル系ブロック共重合体 (A) と耐熱透明樹脂 (B) とを含み、アクリル系ブロック共重合体 (A) と耐熱透明樹脂 (B) との質量比 [(A)/(B)] が 85/15~1/99 である熱可塑性重合体組成物。

【請求項 2】

アクリル系ブロック共重合体 (A) の、重合体ブロック (a 2) の含有量が 40 質量%以上 55 質量%以下である、請求項 1 に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 3】

アクリル系ブロック共重合体 (A) の、重合体ブロック (a 1) がアクリル酸アルキルエステル 50~90 質量%とアクリル酸芳香族エステル 50~10 質量%との共重合体ブロックである、請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 4】

アクリル酸芳香族エステルがアクリル酸ベンジルである、請求項 3 に記載の熱可塑性重合組成物。

【請求項 5】

アクリル系ブロック共重合体 (A) と耐熱透明樹脂 (B) との質量比 [(A)/(B)] が 80/20~60/40 である、請求項 1~4 のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 6】

耐熱透明樹脂 (B) が、芳香族ビニル化合物単量体単位、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位及び不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位からなる共重合体である、請求項 1~5 のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 7】

耐熱透明樹脂 (B) が、50Nでのビカット軟化温度が 120℃以上である、請求項 1~6 のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 8】

請求項 1~7 のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物からなる成形体。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の成形体からなる自動車内装部材。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の成形体からなる電子機器用カバー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アクリル系ブロック共重合体と耐熱透明樹脂からなる熱可塑性重合体組成物及び成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリル系ブロック共重合体にメタクリル樹脂を混合した、透明性、柔軟性及び成形加工性に優れた樹脂組成物が提案されている。このようなアクリル系ブロック共重合体にメタクリル樹脂を混合した樹脂組成物は、例えば、自動車部材、雑貨部材をはじめとする様々な用途で使用されてきている。

【0003】

例えば、特許文献 1 では、アクリル系熱可塑性エラストマーにメタクリル樹脂を混合し

10

20

30

40

50

た、耐候性、柔軟性、および機械的強度のバランスに優れた樹脂組成物が検討されている。特許文献2では、アクリル樹脂に、複数種のアクリル系ブロック共重合体を混合した、広範囲の組成で透明性、成形加工性等に優れる樹脂組成物が検討されている。特許文献3では、メタクリル樹脂に、アクリル系ブロック共重合体を混合した、透明性、成形性及び機械物性に優れた樹脂組成物が検討されている。

【0004】

なお、特許文献4では、メタクリル樹脂の優れた透明性を損なうことなく、メタクリル樹脂に所定量配合することで耐熱性を向上させ、且つ優れた外観の成形品を得ることを可能とするメタクリル樹脂耐熱性向上用の共重合体が検討されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-277574号公報

【特許文献2】国際公開2010/055798号パンフレット

【特許文献3】国際公開2012/057079号パンフレット

【特許文献4】国際公開2014/021264号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1～3のアクリル樹脂とアクリル系ブロック共重合体を混合した樹脂組成物には、耐熱性を改善する方法に関する具体的記載はない。

また、特許文献4のメタクリル樹脂耐熱性向上用の共重合体は、メタクリル樹脂への添加に限定されており、アクリル系ブロック共重合体への添加の記載はない。そのため弾性率が高い領域の成形体しか得られず、改良の余地があった。

【0007】

上記事情に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、耐熱性、透明性、柔軟性に優れ、成形体の外観にも優れる熱可塑性重合体組成物を提供することである。また、上記熱可塑性重合体組成物からなる上記特性を有する成形体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究をした結果、特定のアクリル系ブロック共重合体に耐熱透明樹脂を特定の割合で配合することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち本発明は、

〔1〕アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック(a1)の両末端にそれぞれメタクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック(a2)が結合した構造を分子内に少なくとも一つ有し、重量平均分子量が10,000～150,000であり、重合体ブロック(a2)の含有量が30質量%以上60質量%以下であるアクリル系ブロック共重合体(A)と耐熱透明樹脂(B)とを含み、アクリル系ブロック共重合体(A)と耐熱透明樹脂(B)との質量比〔(A)/(B)〕が85/15～1/99である熱可塑性重合体組成物；

〔2〕アクリル系ブロック共重合体(A)の、重合体ブロック(a2)の含有量が40質量%以上55質量%以下である、〔1〕に記載の熱可塑性重合体組成物；

〔3〕アクリル系ブロック共重合体(A)の、重合体ブロック(a1)がアクリル酸アルキルエステル50～90質量%とアクリル酸芳香族エステル50～10質量%との共重合体ブロックである、〔1〕または〔2〕に記載の熱可塑性重合体組成物；

〔4〕アクリル酸芳香族エステルがアクリル酸ベンジルである、〔3〕に記載の熱可塑性重合組成物；

〔5〕アクリル系ブロック共重合体(A)と耐熱透明樹脂(B)との質量比〔(A)/(

10

20

30

40

50

B)] が 80 / 20 ~ 60 / 40 である、[1] ~ [4] のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物；

[6] 耐熱透明樹脂 (B) が、芳香族ビニル化合物単量体単位、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位からなる共重合体である、[1] ~ [5] のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物；

[7] 耐熱透明樹脂 (B) が、50 N でのビカット軟化温度が 120 °C 以上である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物；

[8] [1] ~ [7] のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物からなる成形体；

[9] [8] に記載の成形体からなる自動車内装部材；

[10] [8] に記載の成形体からなる電子機器用カバー；

10

に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、上記構成をとることにより、耐熱性、透明性、柔軟性に優れ、成形体の外観にも優れる熱可塑性重合体組成物及びそれからなる成形体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱可塑性重合体組成物は、アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック (a 1) の両末端にそれぞれメタクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック (a 2) が結合した構造を分子内に少なくとも一つ有し、重量平均分子量が 10,000 ~ 150,000 であり、重合体ブロック (a 2) の含有量が 30 質量%以上 60 質量%以下であるアクリル系ブロック共重合体 (A) と耐熱透明樹脂 (B) とを含み、アクリル系ブロック共重合体 (A) と耐熱透明樹脂 (B) との質量比 [(A) / (B)] が 85 / 15 ~ 1 / 99 である熱可塑性重合体組成物である。

20

【0012】

本発明における第 1 の成分であるアクリル系ブロック共重合体 (A) は、アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック (a 1) の両末端にそれぞれメタクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック (a 2) が結合した構造、すなわち、(a 2) - (a 1) - (a 2) の構造 (構造中「-」は、化学結合を示す) を分子内に少なくとも一つ有するアクリル系ブロック共重合体である。

30

【0013】

上記アクリル系ブロック共重合体 (A) におけるアクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック (a 1) は、アクリル酸エステル単位の含有量が重合体ブロック (a 1) 中、通常 60 質量%以上であり、80 質量%以上が好ましく、90 質量%以上がより好ましく、重合体ブロック (a 1) 中 100 質量%であってもよい。重合体ブロック (a 1) を形成させるためのアクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 s e c - ブチル、アクリル酸 t e r t - ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 n - ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ペンタデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸 2 - メトキシエチルなどを挙げる。これらのアクリル酸エステルの中でも、柔軟性を向上させる観点から、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸 2 - メトキシエチルなどのアクリル酸アルキルエステルが好ましく、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシルがより好ましい。重合体ブロック (a 1) は、これらのアクリル酸エステルの 1 種から構成されていても、2 種以上から構成され

40

50

ていてもよい。

【0014】

また、本発明の目的および効果の妨げにならない限りにおいて、重合体ブロック（a1）は、反応基を有するアクリル酸エステル単位、例えば、アクリル酸グリシジル、アクリル酸アリル；またはアクリル酸エステル単位以外の他の重合性単量体単位、例えば、下記メタクリル酸エステル、メタクリル酸、アクリル酸、芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、オレフィン；などのモノマーを共重合成分として含んでいてもよい。これら反応基を有するアクリル酸エステル単位または他の重合性単量体単位は本発明の効果を発現させる観点から少量であることが好ましく、好ましくは10質量%以下、より好ましくは2質量%以下である。

10

【0015】

得られる熱可塑性重合体組成物の透明性を向上させる観点からは、アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック（a1）は、上記アクリル酸アルキルエステルと、アクリル酸芳香族エステルとの共重合体ブロックであることが好ましい。アクリル酸アルキルエステルと共重合するアクリル酸芳香族エステルとしては、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、アクリル酸フェノキシ-ポリエチレングリコール、アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルなどが好ましく、アクリル酸ベンジルがより好ましい。

【0016】

上記アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック（a1）がアクリル酸アルキルエステルとアクリル酸芳香族エステルとの共重合体ブロックである場合、アクリル酸アルキルエステル50～90質量%及びアクリル酸芳香族エステル50～10質量%の共重合体ブロックであることが好ましく、アクリル酸アルキルエステル60～80質量%及びアクリル酸芳香族エステル40～20質量%の共重合体ブロックであることがより好ましい。

20

【0017】

上記アクリル系ブロック共重合体（A）における、メタクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック（a2）は、メタクリル酸エステル単位の含有量が重合体ブロック（a2）中、通常60質量%以上であり、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、重合体ブロック（a2）中100質量%であってもよい。重合体ブロック（a2）を形成させるためのメタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸sec-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ペンタデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-メトキシエチルなどを挙げることができる。これらのメタクリル酸エステルの中でも、透明性、耐熱性を向上させる観点から、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニルなどのメタクリル酸アルキルエステルが好ましく、メタクリル酸メチルがより好ましい。重合体ブロック（a2）は、これらのメタクリル酸エステルの1種から構成されていても、2種以上から構成されていてもよい。

30

40

【0018】

また、本発明の目的および効果の妨げにならない限りにおいて、重合体ブロック（a2）は、反応基を有するメタクリル酸エステル単位、例えば、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸アリル、またはメタクリル酸エステル単位以外の他の重合性単量体単位、例えば、前記アクリル酸エステル、メタクリル酸、アクリル酸、芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、オレフィンなどのモノマーを共重合成分として少量、好

50

ましくは10質量%以下、より好ましくは2質量%以下含んでいてもよい。

【0019】

上記アクリル系ブロック共重合体(A)の分子鎖形態は、特に限定されることなく、例えば、線状、分枝状、放射状などのいずれでもよいが、2個のメタクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック(a2)と1個のアクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック(a1)からなる(a2)－(a1)－(a2)構造を分子内に少なくとも1個有することが好ましく、その中でも(a2)－(a1)－(a2)で表されるトリブロック体がより好ましい。ここで、(a1)の両端の(a2)の分子量、組成などは同じであってもよいし、相互に異なってもよい。また、(a2)－(a1)で表されるジブロック体も好ましい。

10

【0020】

本発明の目的および効果の妨げにならない限りにおいて、アクリル系ブロック共重合体(A)は、これらの重合体ブロック(a1)および(a2)とは別の重合体ブロックとして、アクリル酸エステル単量体およびメタクリル酸エステル単量体以外の単量体から誘導される重合体ブロック(c)を有してもよい。重合体ブロック(c)と上記アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック(a1)、メタクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック(a2)との結合の形態は特に限定されないが、例えば、(a2)－((a1)－(a2))_n－(c)や、(c)－(a2)－((a1)－(a2))_n－(c)などの構造(nは1～20の整数である)が挙げられる。

20

【0021】

上記重合体ブロック(c)を構成する単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-オクテンなどのオレフィン；1,3-ブタジエン、イソプレン、ミルセンなどの共役ジエン化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；酢酸ビニル、ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルケトン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、 ϵ -カプロラクトン、バレロラクトンなどを挙げるができる。

【0022】

本発明に用いるアクリル系ブロック共重合体(A)は、必要に応じて、分子鎖中または分子鎖末端に水酸基、カルボキシル基、酸無水物、アミノ基などの官能基を有していてもよい。

30

【0023】

上記アクリル系ブロック共重合体(A)の重量平均分子量は、本発明の熱可塑性重合体組成物及びそれからなる成形体の耐熱性、透明性、柔軟性、成形体の外観の観点から10,000～150,000である。上記観点から、30,000～120,000であるのが好ましく、50,000～100,000であるのがより好ましい。アクリル系ブロック共重合体(A)の重量平均分子量が10,000以上であると、溶融押出成形において十分な溶融張力を保持でき、良好な成形体を得られる。また、得られた成形体の破断強度などの力学物性に優れる。一方、150,000以下であると、溶融押出成形で得られる成形体の表面に微細なシボ調の凹凸や未溶融物(高分子量体)に起因するブツが発生しにくく、外観に優れる成形体を得られる傾向がある。

40

【0024】

また、アクリル系ブロック共重合体(A)の数平均分子量(M_n)と重量平均分子量(M_w)の比(M_w/M_n)は、1.01以上1.50未満の範囲内にあるのがよく、1.01以上1.35以下の範囲内にあるのがより好ましい。このような範囲を取ることで、本発明の熱可塑性重合体組成物からなる成形体におけるブツの発生原因となる未溶融物の含有量を極めて少量とすることができる。

【0025】

上記アクリル系ブロック共重合体(A)における重合体ブロック(a2)の含有量は、耐熱性、透明性、柔軟性、成形体の外観の観点から、30質量%以上60質量%以下であ

50

り、40質量%以上55質量%以下であることがより好ましい。アクリル系ブロック共重合体(A)における重合体ブロック(a2)の含有量が上記範囲より小さい場合には、本発明の熱可塑性重合体組成物およびそれからなる成形体の透明性が低下し、成形材料として適さなくなる傾向がある。アクリル系ブロック共重合体(A)における重合体ブロック(a2)の含有量が上記範囲より大きい場合には、本発明の熱可塑性重合体組成物およびそれからなる成形体の耐熱性は向上するが、柔軟性が劣る傾向がある。

【0026】

上記アクリル系ブロック共重合体(A)の屈折率は、1.485～1.495であることが好ましい。屈折率が上記の範囲にあると、本発明の熱可塑性重合体組成物およびそれからなる成形体の透明性が向上する。また、メタクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック(a2)とアクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック(a1)の屈折率がそれぞれ1.485～1.495の範囲であることがより好ましい。

10

【0027】

アクリル系ブロック共重合体(A)の製造方法としては、特に限定されず、公知の手法に準じた方法を採用することができる。例えば、各ブロックを構成するモノマーをリビング重合する方法が一般に使用される。このようなリビング重合の手法としては、例えば、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩などの鉍酸塩の存在下でアニオン重合する方法(特公平7-25859号公報参照)、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合する方法(特開平11-335432号公報参照)、有機希土類金属錯体を重合開始剤として重合する方法(特開平6-93060号公報参照)、 α -ハロゲン化エステル化合物を開始剤として銅化合物の存在下ラジカル重合する方法(マクロモレキュラケミカルフィジックス(Macromol. Chem. Phys.)201巻, 1108～1114頁(2000年)参照)などが挙げられる。また、多価ラジカル重合開始剤や多価ラジカル連鎖移動剤を用いて、各ブロックを構成するモノマーを重合させ、本発明のアクリル系ブロック共重合体(A)を含有する混合物として製造する方法なども挙げられる。これらの方法中、特に、アクリル系ブロック共重合体が高純度で得られ、また分子量や組成比の制御が容易であり、かつ経済的であることから、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合する方法が推奨される。

20

30

【0028】

上記アクリル酸エステル単位を主体とする重合体ブロック(a1)を製造する際に用いるアクリル酸エステルは、予め2種以上を混合した混合モノマーとしてもよく、アクリル酸アルキルエステル及びアクリル酸芳香族エステルの混合モノマーとすることが好ましい。この場合、アクリル酸アルキルエステル50～90質量%とアクリル酸芳香族エステル50～10質量%の混合モノマーであることが好ましく、アクリル酸アルキルエステル60～80質量%とアクリル酸芳香族エステル40～20質量%の混合モノマーであることがより好ましい。

【0029】

本発明に用いられる耐熱透明樹脂(B)は、芳香族ビニル化合物単量体単位、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位及び不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位からなる共重合体であるものが好ましい。

40

【0030】

芳香族ビニル化合物単量体単位としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルー*p*-メチルスチレンなどの各スチレン系単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはスチレン単位である。これら芳香族ビニル化合物単量体単位は1種類でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

【0031】

50

(メタ) アクリル酸エステル単量体単位としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどの各メタクリル酸エステル単量体、およびメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-メチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレートなどの各アクリル酸エステル単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはメチルメタクリレート単位である。これら(メタ)アクリル酸エステル単量体単位は、1種類でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

【0032】

不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位としては、例えばマレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、アコニット酸無水物などの各無水物単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはマレイン酸無水物単位である。不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位は、1種でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

【0033】

耐熱透明樹脂(B)における上記各成分の含有量は特に限定されないが、それぞれ芳香族ビニル化合物単量体単位45~85質量%、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位5~45質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位10~20質量%を含有するものが、本発明の熱可塑性重合体組成物及びそれからなる成形体の耐熱性向上の観点から好ましい。

【0034】

耐熱透明樹脂(B)は、ASTM D1003に基づき測定した2mm厚みの全光線透過率が88%以上であるものが好ましく、より好ましくは89%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。2mm厚みの全光線透過率が88%以上であれば、本発明の熱可塑性重合体組成物及びそれからなる成形体の透明性が良好になる。

【0035】

耐熱透明樹脂(B)は、重量平均分子量(Mw)が10万~20万であることが好ましく、本発明の熱可塑性重合体組成物及びそれからなる成形体の耐熱性、透明性、柔軟性、成形体の外観の観点から、重量平均分子量(Mw)は12万~18万がより好ましい。

【0036】

耐熱透明樹脂(B)のビカット軟化温度に特段の制限はないが、本発明の熱可塑性重合体組成物及びそれからなる成形体の耐熱性を向上させる観点からは、50Nでのビカット軟化温度が120℃以上であることが好ましく、130℃以上であることがより好ましい。ビカット軟化温度の上限は特に制限されないが、ビカット軟化温度の数値が大きすぎると耐熱透明樹脂(B)は黄味が強くなる傾向があるため、本発明の熱可塑性重合体組成物及びそれからなる成形体の光学性能が低下する場合がある。また、ビカット軟化温度の数値が小さすぎると、本発明の熱可塑性重合体組成物及びそれからなる成形体の耐熱性向上効果が十分に得られない場合がある。そのため、50Nでのビカット軟化温度の範囲は120℃以上150℃以下であることがより好ましく、130℃以上150℃以下であることが更に好ましい。

【0037】

耐熱透明樹脂(B)は市販品を用いてもよい。かかる市販されている耐熱透明樹脂としては、例えば「レジスファイR100」(ビカット軟化温度:126℃(50N))、「レジスファイR200」(ビカット軟化温度:132℃(50N)) [いずれも商品名、デンカ株式会社製]などが挙げられる。

【0038】

本発明の熱可塑性重合体組成物におけるアクリル系ブロック共重合体(A)と耐熱透明樹脂(B)との質量比[(A)/(B)]は、耐熱性、透明性、柔軟性、成形体の外観に優れる観点から85/15~1/99であり、85/15~55/45がより好ましく、80/20~60/40がより更に好ましい。

【0039】

10

20

30

40

50

本発明の熱可塑性重合体組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、上記したアクリル系ブロック共重合体（Ａ）および耐熱透明樹脂（Ｂ）の他に、必要に応じて他の重合体などを含有していてもよい。他の重合体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー１、ポリー４ーメチルペンテンー１、ポリノルボルネン等のオレフィン系樹脂；エチレン系アイオノマー；ポリスチレン、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ハイインパクトポリスチレン、ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂、ＡＥＳ樹脂、ＡＡＳ樹脂、ＡＣＳ樹脂、ＭＢＳ樹脂等のスチレン系樹脂；ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂；メチルメタクリレートスチレン共重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル樹脂；ナイロン６、ナイロン６６、ポリアミドエラストマー等のポリアミド樹脂；エステル系ポリウレタンエラストマー、エーテル系ポリウレタンエラストマー、無黄変エステル系ポリウレタンエラストマー、無黄変カーボネート系ポリウレタンエラストマー等のポリウレタン樹脂；ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、シリコーンゴム変性樹脂等が挙げられる。これらの中でも、本発明の熱可塑性重合体組成物に含まれるアクリル系ブロック共重合体（Ａ）との相溶性の観点から、アクリル樹脂、ＡＳ樹脂、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【００４０】

さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物は、本発明の効果を損なわない範囲内で、公知の各種添加剤（例えば、ゴム、滑剤、酸化防止剤、光安定剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤など）、フィラー（例えば、ガラス繊維等の繊維補強剤、無機充填剤など）等を含有してもよい。添加剤として含有させうるゴムの例としては、アクリル系ゴム；シリコーン系ゴム；ＳＥＰＳ、ＳＥＢＳ、ＳＩＳ等のスチレン系熱可塑性エラストマー；ＩＲ、ＥＰＲ、ＥＰＤＭ等のオレフィン系ゴム等が挙げられ、これらを１種以上使用することができる。他の添加剤やフィラーの例としては、成形加工時の流動性を向上させるためのパラフィン系オイル、ナフテン系オイルなどの鉱物油軟化剤；耐熱性、耐候性等の向上または増量などを目的とする炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、シリカ、クレー、硫酸バリウム、炭酸マグネシウムなどの無機充填剤；補強のためのガラス繊維、カーボン繊維などの無機繊維または有機繊維；熱安定剤；酸化防止剤；光安定剤；粘着剤；粘着付与剤；可塑剤；帯電防止剤；発泡剤；着色剤；染色剤などを挙げることができる。これらの添加剤の中でも、耐熱性、耐候性をさらに良好なものとするために、熱安定剤、酸化防止剤などを添加することが実用上好ましい。

【００４１】

本発明の熱可塑性重合体組成物を調製する方法は特に制限されないが、該熱可塑性重合体組成物を構成する各成分の分散性を高めるため、溶融混練して混合する方法が推奨される。該調製方法としては、例えば、アクリル系ブロック共重合体（Ａ）および耐熱透明樹脂（Ｂ）を溶融混練する方法が挙げられるが、必要に応じてこれらと上記した他の重合体および添加剤とを同時に混合してもよいし、アクリル系ブロック共重合体（Ａ）を、上記した他の重合体および添加剤とともに混合後、耐熱透明樹脂（Ｂ）と混合してもよい。混合操作は、例えば、ニーダールーダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの既知の混合または混練装置を使用して行なうことができる。特に、アクリル系ブロック共重合体（Ａ）と耐熱透明樹脂（Ｂ）の混練性、相溶性を向上させる観点から、二軸押出機を使用することが好ましい。混合・混練時の温度は、使用するアクリル系ブロック共重合体（Ａ）、耐熱透明樹脂（Ｂ）の溶融温度などに応じて適宜調節するのがよく、通常１１０℃～３００℃の範囲内の温度で混合するとよい。このようにして、本発明の熱可塑性重合体組成物を、ペレット、粉末などの任意の形態で得ることができる。ペレット、粉末などの形態の熱可塑性重合体組成物は、成形材料として使用するのに好適である。

【００４２】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、熱可塑性重合体に対して一般に用いられている成形加工方法や成形加工装置を用いて成形加工することができ、本発明の熱可塑性重合体組成物

からなる成形体を得ることができる。例えば、押出成形、射出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形などの加熱溶融を経る成形加工法、溶液キャスト方法などにより成形体が製造できる。特に、本発明の熱可塑性重合体組成物は溶融流動性に優れるため射出成形に好適であり、それによって型物、パイプ、シート、フィルム、繊維状物、該熱可塑性重合体組成物からなる層を含む積層体等の任意の形状の成形体を得ることができる。

【0043】

本発明の熱可塑性重合体組成物及びそれからなる成形体の用途は特に限定されないが、耐熱性、透明性、柔軟性に優れ、且つ成形体の外観が優れる点から光学分野、食品分野、医療分野、民生分野、自動車分野、電気・電子分野、建築分野などの多岐の用途で利用することができる。例えば、自動車内装部材として、カーオーディオパネルやインストルメントパネル、ダッシュボードなどに使用することで、耐熱性に優れるため車内温度が上昇しても成形体に変形し難くなり、また、透明性を活かしこれまでに無かったデザインや意匠性の付与が可能である。また、電子機器用カバーとして、耐熱性に優れるため、例えばスマートフォン端末等の発熱に伴うスマートフォンカバーの変形抑制が可能であり、また、透明性、柔軟性に優れるためデザインや意匠性の付与が可能であり、脱着も容易である。他の用途としては、各種カバー、各種端子板、プリント配線板、スピーカー、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計、VTR、プロジェクションTV等のファインダー、フィルター、プリズム、フレネルレンズ、各種光ディスク（VD、CD、DVD、MD、LD等）基板保護フィルム、光スイッチ、光コネクタ、液晶ディスプレイ、液晶ディスプレイ用導光フィルム・シート、フラットパネルディスプレイ、フラットパネルディスプレイ用導光フィルム・シート、プラズマディスプレイ、プラズマディスプレイ用導光フィルム・シート、位相差フィルム・シート、偏光フィルム・シート、偏光板保護フィルム・シート、波長板、光拡散フィルム・シート、プリズムフィルム・シート、反射フィルム・シート、反射防止フィルム・シート、視野角拡大フィルム・シート、防眩フィルム・シート、輝度向上フィルム・シート、液晶やエレクトロルミネッセンス用途の表示素子基板、タッチパネル、タッチパネル用導光フィルム・シート、各種前面板と各種モジュール間のスペーサーなどに好適に適用可能である。さらには携帯電話、デジタル情報端末、ポケットベル、ナビゲーション、車載用液晶ディスプレイ、液晶モニター、調光パネル、OA機器用ディスプレイ、AV機器用ディスプレイ等の各種液晶表示素子やエレクトロルミネッセンス表示素子あるいはタッチパネルなどにも用いることができる。また、耐熱性、柔軟性などに優れている点から、例えば建築用内・外装用部材、カーテンウォール、屋根用部材、屋根材、窓用部材、雨どい、エクステリア類、壁材、床材、造作材、道路建設用部材、再帰反射フィルム・シート、農業用フィルム・シート、照明カバー、看板、透光性遮音壁などにも使用することができる。

【実施例】

【0044】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はそれらにより何ら限定されない。なお、実施例および比較例中の各種物性は以下の方法により測定または評価した。

【0045】

(1) 重量平均分子量 (Mw)

アクリル系ブロック共重合体 (A)、および耐熱透明樹脂 (B) の重量平均分子量 (Mw) はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (以下GPCと略記する) によりポリスチレン換算分子量で求めた。

- ・装置：東ソー株式会社製GPC装置「HLC-8020」
- ・分離カラム：東ソー株式会社製の「TSK gel GMHXL」、「G4000HXL」および「G5000HXL」を直列に連結
- ・溶離剤：テトラヒドロフラン
- ・溶離剤流量：1.0 ml/分

- ・カラム温度：40℃
- ・検出方法：示差屈折率（RI）

【0046】**（2）各重合体ブロックの構成割合**

アクリル系ブロック共重合体（A）における各重合体ブロックの構成割合および各重合体ブロックの組成比は、¹H-NMR（¹H-核磁気共鳴）測定によって求めた。

- ・装置：日本電子株式会社製 核磁気共鳴装置「JNM-LA400」
- ・重溶媒：重水素化クロロホルム

【0047】**（3）透明性**

以下の実施例または比較例で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、射出成形機（住友重機械工業株式会社製「SE18DU」）により、下記のシリンダー温度および金型温度で、50mm×50mm、厚さ3mmの成形体を作製し、直読ヘイズメーター（日本電色製）により、ISO 14782に準拠してヘイズ値を、ISO 13468-1に準拠して全光線透過率を測定した。

- ・シリンダー温度：230℃
- ・金型温度：50℃

【0048】**（4）ビカット軟化温度**

以下の実施例または比較例で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、射出成形機（日精樹脂工業株式会社製「UH1000-80」）により、下記のシリンダー温度および金型温度で、50mm×50mm、厚さ3mmの成形体を作製し、ISO 306に準拠し、50法（荷重50N、昇温速度50℃/時間）で測定した。なお、測定機は東洋精機製作所社製HDT・VSPT・TESTER S-3M試験装置を使用した。

- ・シリンダー温度：230℃
- ・金型温度：50℃

【0049】**（5）柔軟性（曲げ弾性率）**

以下の実施例または比較例で得られた熱可塑性重合体組成物を用いて、射出成形機（日精樹脂工業株式会社製「UH1000-80」）により、下記のシリンダー温度および金型温度で、80mm×10mm、厚さ4mmの成形体を作製し、ISO 178に準拠し、曲げ弾性率を測定した。

- ・シリンダー温度：230℃
- ・金型温度：50℃

【0050】**（6）成形体の外観**

以下の実施例または比較例で得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、射出成形機（日精樹脂工業株式会社製「UH1000-80」）により、下記のシリンダー温度および金型温度で、スマートフォンカバー形状（iPhone 4s形状、厚さ1mm）の成形体を作製し、金型からの脱却時の割れと得られた成形体の外観を目視により評価し、これを成形体の外観の指標とした。

- A：金型からの脱却時に割れが無く、且つ透明である。
B：金型からの脱却時に割れが無いが、白濁があり透明ではない。
C：金型からの脱却時に割れがあるが、透明である。

- ・シリンダー温度：230℃
- ・金型温度：50℃

【0051】

以下に示す合成例においては、化合物は常法により乾燥精製し、窒素にて脱気したものを使用した。また、化合物の移送および供給は窒素雰囲気下で行なった。

【0052】

10

20

30

40

50

〔合成例 1〕〔有機アルミニウム化合物：イソブチルビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムの調製〕

ナトリウムで乾燥後、アルゴン雰囲気下に蒸留して得た乾燥トルエン 25 ml と、2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 11 g を、内部雰囲気をアルゴンで置換した内容積 200 ml のフラスコ内に添加し、室温で攪拌しながら溶解した。得られた溶液にトリイソブチルアルミニウム 6.8 ml を添加し、80℃で約 18 時間攪拌することによって、対応する有機アルミニウム化合物〔イソブチルビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウム〕を 0.6 mol/l の濃度で含有するトルエン溶液を調製した。

【0053】

10

〔合成例 2〕〔アクリル系ブロック共重合体（A1）の合成〕

合成例 1 で得たイソブチルビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムの存在下、sec-ブチルリチウムを重合開始剤として用い、トルエン中で各ブロックに相当するモノマー（メタクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチル）を逐次添加してリビングアニオン重合し、用いたアルミニウム分、リチウム分を除去後、脱揮二軸押出機によりアクリル系ブロック共重合体（A1）を得た。

得られたアクリル系ブロック共重合体（A1）の構造は、メタクリル酸メチル重合体ブロック（PMMA）-アクリル酸n-ブチル重合体ブロック（PnBA）-メタクリル酸メチル重合体ブロック（PMMA）のトリブロック共重合体であり、PMMA 含量 50 質量%、重量平均分子量 62,000、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）1.12 であった。

20

【0054】

〔合成例 3〕〔アクリル系ブロック共重合体（A2）の合成〕

用いるモノマーを変えたこと以外は合成例 2 と同様にしてリビングアニオン重合を行い、以下のアクリル系ブロック共重合体を得た。

得られたアクリル系ブロック共重合体の構造は、メタクリル酸メチル重合体ブロック（PMMA）-アクリル酸n-ブチル/アクリル酸ベンジル共重合体ブロック（P（nBA/BzA））-メタクリル酸メチル重合体ブロック（PMMA）のトリブロック共重合体であり、PMMA 含量 50.5 質量%、重量平均分子量 62,600、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）1.11 であった。

30

【0055】

〔合成例 4〕〔アクリル系ブロック共重合体（A3）の合成〕

用いるモノマーの比率を変えたこと以外は合成例 2 と同様にしてリビングアニオン重合を行い、以下のアクリル系ブロック共重合体を得た。

得られたアクリル系ブロック共重合体の構造は、PMMA-PnBA-PMMA のトリブロック共重合体であり、PMMA 含量 29 質量%、重量平均分子量 120,000、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）1.15 であった。

【0056】

〔合成例 5〕〔アクリル系ブロック共重合体（A4）の合成〕

用いるモノマーの比率を変えたこと以外は合成例 2 と同様にしてリビングアニオン重合を行い、以下のアクリル系ブロック共重合体を得た。

40

得られたアクリル系ブロック共重合体の構造は、PMMA-PnBA-PMMA のトリブロック共重合体であり、PMMA 含量 63 質量%、重量平均分子量 70,000、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）1.15 であった。

【0057】

〔実施例 1～9 および比較例 1～5〕

合成例 2～5 で調製したアクリル系ブロック共重合体（A1）～（A4）および下記に示す各樹脂を用いて、下記の表 1 および表 2 に示す配合割合で、二軸押出機により 230℃で熔融混練した後、押出し、切断することによって、熱可塑性重合体組成物のペレットを製造した。このペレットを用いて、上記（4）～（7）に従って評価した。得られた結

50

果を表 1 および表 2 に示す。

耐熱透明樹脂 (B 1) : 「レジスファイ R 1 0 0 (デンカ株式会社製) 」 (スチレン / メタクリル酸メチル / マレイン酸無水物の共重合体、ビカット軟化温度 : 1 2 6 °C (5 0 N) 、重量平均分子量 (Mw) : 1 6 1 0 0 0)

耐熱透明樹脂 (B 2) : 「レジスファイ R 2 0 0 (デンカ株式会社製) 」 (スチレン / メタクリル酸メチル / マレイン酸無水物の共重合体、ビカット軟化温度 : 1 3 2 °C (5 0 N) 、重量平均分子量 (Mw) : 1 7 2 0 0 0)

PMMA 樹脂 (C) : パラペット G F (株式会社クラレ製)

【 0 0 5 8 】

【表 1】

10

熱可塑性重合体組成物		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
	アクリル系ブロック共重合体(A)									
	アクリル系ブロック共重合体(A1)	80	70	60	50	70				
	アクリル系ブロック共重合体(A2)						70	60	70	60
	耐熱透明樹脂(B)									
	耐熱透明樹脂(B1)	20	30	40	50		30	40		
	耐熱透明樹脂(B2)					30			30	40
成形体の物性										
透明性	全光線透過率(%)	91.4	90.7	90.7	90.5	90.0	91.4	91.5	90.7	90.1
	ヘイズ値(%)	1.5	1.5	1.1	1.3	1.5	0.6	0.9	0.9	0.9
耐熱性	ビカット軟化温度(°C)	64.2	71.6	86.0	97.7	73.7	74.6	86.2	76.7	93.0
柔軟性	曲げ弾性率(MPa)	1300	1600	1700	2200	1600	1500	1900	1600	1900
成形体の外観	金型からの脱却時の割れと得られた成形体の外観を目視により評価	A	A	A	C	A	A	A	A	A

20

【 0 0 5 9 】

【表 2】

熱可塑性重合体組成物		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
	アクリル系ブロック共重合体(A)					
	アクリル系ブロック共重合体(A1)	70	90			
	アクリル系ブロック共重合体(A3)			70		
	アクリル系ブロック共重合体(A4)				70	
	耐熱透明樹脂(B)					
	耐熱透明樹脂(B1)		10	30	30	30
	PMMA樹脂(C)	30				70
成形体の物性						
透明性	全光線透過率(%)	92.5	91.8	87.4	88.9	91.4
	ヘイズ値(%)	1.0	1.3	4.0	2.0	0.8
耐熱性	ビカット軟化温度(°C)	62.0	56.7	47.5	99.5	114.0
柔軟性	曲げ弾性率(MPa)	1400	1000	1000	2100	3200
成形体の外観	金型からの脱却時の割れと得られた成形体の外観を目視により評価	A	A	B	C	C

30

40

【 0 0 6 0 】

上記表 1 および 2 の結果から、本発明の実施例 1 ~ 9 で得られた熱可塑性重合体組成物は、透明性が高く耐熱性に優れることが分かる。また、実施例 1 ~ 3、5 ~ 9 の熱可塑性重合体組成物は、さらに柔軟性及び成形体の外観にも優れることが分かる。実施例 5 では耐熱透明樹脂 (B 1) を (B 2) に変えることで、同組成比の実施例 2 と比較して透明性を保持しながら耐熱性をより向上できた。また、実施例 6 ~ 7 ではアクリル系ブロック共重合体 (A 2) を用いることで、同組成比の実施例 2 ~ 3 と比較して耐熱性を保持しながら透明性をより向上できた。また、実施例 8 ~ 9 では耐熱透明樹脂 (B 1) を (B 2) に

50

変えることで、同組成比の実施例 6～7 と比較して耐熱性をより向上できた。

これに対して比較例 1 は、耐熱透明樹脂（B 1）を含有していないため耐熱性が劣る。比較例 2 は、耐熱透明樹脂（B 1）を配合しているが、少量であるために耐熱性が劣る。比較例 3 は、本発明の範囲外であるアクリル系ブロック共重合体（A 3）を用いているため、透明性、耐熱性、成形体の外観に劣る。比較例 4 は、本発明の範囲外であるアクリル系ブロック共重合体（A 4）を用いているため、柔軟性、成形体の外観に劣る。比較例 5 は、アクリル系ブロック共重合体を含有していないため、柔軟性が劣るため金型からの脱却が困難であり、成形体の外観に劣る。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明によれば、耐熱性、透明性、柔軟性に優れ、成形体の外観にも優れる熱可塑性重合体組成物及びそれからなる成形体を提供でき、光学分野、食品分野、医療分野、民生分野、自動車分野、電気・電子分野、建築分野などの多岐の用途で利用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J026 HA11 HA25 HA32 HA39 HB11 HB25 HB32 HB39 HB48 HC11
HC25 HC32 HC39 HE02