(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3602262号

(P3602262)

(45)発行日　平成16年12月15日(2004.12.15)　(24)登録日　平成16年10月1日(2004.10.1)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08F 285/00	C08F 285/00
C08F 265/06	C08F 265/06
C08L 33/08	C08L 33/08
C08L 51/00	C08L 51/00

請求項の数 4　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平8-150433
(22)出願日　平成8年5月23日(1996.5.23)
(65)公開番号　特開平9-309938
(43)公開日　平成9年12月2日(1997.12.2)
審査請求日　平成15年1月31日(2003.1.31)

(73)特許権者　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目６番４１号
(74)代理人　100069497
弁理士　吉沢　敏夫
(72)発明者　中内　純
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
(72)発明者　宇野　博之
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

審査官　中島　庸子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層構造アクリル系重合体及びその製造方法並びに該重合体を用いたメタクリル樹脂組成物の製造方法及びその樹脂組成物。

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートを主成分とする単量体または単量体混合物を重合して得られる最内層重合体（ａ）１０～５０重量部、

（Ｂ）上記最内層重合体（ａ）の存在下に

１．アルキル基の炭素数が１～８のアルキルアクリレート

２．芳香族ビニル単量体及び／またはアリールアルキルアクリレート

３．α，β不飽和カルボン酸のアリル、メタリル、クロチルエステルから選ばれたグラフト結合性単量体を主成分とする単量体混合物を重合して得られる中間層重合体（ｂ）２０～６０重量部及び

（Ｃ）上記最内層及び中間層からなる重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートを主成分とする単量体または単量体混合物を重合して得られる最外層重合体（ｃ）２０～６０重量部からなり、かつ、各層重合体の合計が１００重量部である多層構造アクリル系重合体であって、非レドックス系の水溶性無機系重合開始剤を用いて最内層及び中間層の重合を行い、レドックス系の有機過酸化物系重合開始剤を用いて最外層の重合を行うことを特徴とする多層構造アクリル系重合体の製造方法。

【請求項２】

メタクリル酸メチルを主成分とする硬質メタクリル樹脂５０～９５重量％と請求項１記載の製造方法によって得られた多層構造アクリル系重合体５～５０重量％とを混合するメタクリル樹脂組成物の製造方法。

【請求項３】
（Ａ）アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートを主成分とする単量体または単量体混合物を重合して得られる最内層重合体（ａ）１０～５０重量部、
（Ｂ）上記最内層重合体（ａ）の存在下に
１．アルキル基の炭素数が１～８のアルキルアクリレート
２．芳香族ビニル単量体及び／またはアリールアルキルアクリレート
３．α，β不飽和カルボン酸のアリル、メタリル、クロチルエステルから選ばれたグラフト結合性単量体
を主成分とする単量体混合物を重合して得られる中間層重合体（ｂ）２０～６０重量部及び
（Ｃ）上記最内層及び中間層からなる重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートを主成分とする単量体または単量体混合物を重合して得られる最外層重合体（ｃ）２０～６０重量部からなり、かつ、各層重合体の合計が１００重量部である多層構造アクリル系重合体であって、非レドックス系の水溶性無機系重合開始剤を用いて最内層及び中間層の重合を行い、レドックス系の有機過酸化物系重合開始剤を用いて最外層の重合を行うことによって得られる多層構造アクリル系重合体。
【請求項４】
メタクリル酸メチルを主成分とする硬質メタクリル樹脂５０～９５重量％と請求項３記載の多層構造アクリル系重合体５～５０重量％とからなるメタクリル樹脂組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、透明性、耐衝撃性に優れた多層構造アクリル系重合体の製造方法及び該製造方法によって得られた多層構造重合体とメタクリル樹脂とからなる樹脂組成物の製造方法、並びに上記多層構造アクリル系重合体及び該重合体とメタクリル樹脂との樹脂組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
メタクリル樹脂は透明性、耐候性、成形加工性に優れており、自動車用部品、照明用品、各種パネル等に広く用いられている。しかし、一般にメタクリル樹脂は耐衝撃性が十分でないためその用途をせばめている。そこでメタクリル樹脂の耐衝撃性を改良するための手段が数多く提案されている。
【０００３】
例えば特公昭５５－２７５７６号公報には、特定の硬質－軟質－硬質の三段階を基本構造とする多段階重合体を添加することにより、メタクリル樹脂等の硬質樹脂の耐衝撃性を向上させることが提案されている。特公平５－８８９０３号公報でもヘイズの温度依存性の改良を目的に特定の構造、特性を持つ硬質－軟質－硬質の重合体を含む熱可塑性アクリル樹脂組成物を提案している。しかし、これらの方法では耐衝撃性、あるいは、ヘイズの温度依存性はある程度良好になるものの、成形後の樹脂板の透明性、特に黄帯色が起こるという欠点があった。
【０００４】
また、特開平６－９３０５６号公報にはエラストマー相に特定のモノマーを用いたノッチ衝撃強度と光学的透明度を改善した耐衝撃性にするための変性剤について提案されている。しかしながら、これによっても耐衝撃性の改良は十分ではなく、また、成形板の黄帯色は改善できていない。特公平４－８００４２号公報には、乳化重合等で製造した水性重合体を特定の凝析剤で凝析、回収することにより該重合体を含む成形物の黄色度、透明性を改良する方法について、及び特開平４－２２６５５８号公報には、特定のコア／シェルポリマーエマルジョン中に特定の還元剤を添加することによって、成形物の着色を改良する方法が開示されている。さらに、特開平４－３５６５０２号公報には多層構造重合体を凍結凝固することで、成形物の光学特性、耐熱水性を改良する方法が提案されている。しか

し、これらの方法では、何れもコスト、生産性の面で問題点を有していた。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、多層構造アクリル系重合体からなる耐衝撃性、透明性、耐帯色性に優れ、かつ、ヘイズの温度依存性の小さいメタクリル樹脂組成物の製造方法及び、それを得るための多層構造アクリル系重合体の製造方法を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる課題を解決するために、鋭意検討を行った結果、多層構造アクリル系重合体の製造時に各層の重合に用いる重合開始剤を適切に選択することによって、上記課題が解決することを見いだし、本発明を完成した。

【０００７】

本発明は、（Ａ）アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートを主成分とする単量体または単量体混合物を重合して得られる最内層重合体（ａ）１０～５０重量部、

（Ｂ）上記最内層重合体（ａ）の存在下に

１．アルキル基の炭素数が１～８のアルキルアクリレート

２．芳香族ビニル単量体及び／またはアリールアルキルアクリレート

３．α，β不飽和カルボン酸のアリル、メタリル、クロチルエステルから選ばれたグラフト結合性単量体

を主成分とする単量体混合物を重合して得られる中間層重合体（ｂ）２０～６０重量部及び

（Ｃ）上記最内層及び中間層からなる重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートを主成分とする単量体または単量体混合物を重合して得られる最外層重合体（ｃ）２０～６０重量部からなり、かつ、各層重合体の合計が１００重量部である多層構造アクリル系重合体を製造するにあたり、非レドックス系の水溶性無機系重合開始剤を用いて最内層及び中間層の重合を行い、レドックス系の有機過酸化物系重合開始剤を用いて最外層の重合を行うことを特徴とする多層構造アクリル系重合体の製造方法にある。

また、本発明は、メタクリル酸メチルを主成分とする硬質メタクリル樹脂５０～９５重量％と前述の製造方法によって得られた多層構造アクリル系重合体５～５０重量％とを混合するメタクリル樹脂組成物の製造方法にある。

さらに本発明は、（Ａ）アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートを主成分とする単量体または単量体混合物を重合して得られる最内層重合体（ａ）１０～５０重量部、

（Ｂ）上記最内層重合体（ａ）の存在下に

１．アルキル基の炭素数が１～８のアルキルアクリレート

２．芳香族ビニル単量体及び／またはアリールアルキルアクリレート

３．α，β不飽和カルボン酸のアリル、メタリル、クロチルエステルから選ばれたグラフト結合性単量体を主成分とする単量体混合物を重合して得られる中間層重合体（ｂ）２０～６０重量部及び

（Ｃ）上記最内層及び中間層からなる重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートを主成分とする単量体または単量体混合物を重合して得られる最外層重合体（ｃ）２０～６０重量部からなり、かつ、各層重合体の合計が１００重量部である多層構造アクリル系重合体であって、非レドックス系の水溶性無機系重合開始剤を用いて最内層及び中間層の重合を行い、レドックス系の有機過酸化物系重合開始剤を用いて最外層の重合を行うことによって得られる多層構造アクリル系重合体にある。

【０００８】

さらに、本発明は前述の多層構造アクリル系重合体５～５０重量％及びメタクリル酸メチルを主成分とする硬質メタクリル樹脂５０～９５重量％とからなるメタクリル樹脂組成物にある。

【０００９】
【発明の実施の形態】
本発明において製造する多層構造アクリル系重合体は、最内層重合体（ａ）、中間層重合体（ｂ）及び最外層重合体（ｃ）からなる少なくとも３層を形成する重合体からなるものである。
【００１０】
本発明は、上記の多層構造アクリル重合体を製造するにあたって、非レドックス系の水溶性無機系重合開始剤を用いて最内層及び中間層の重合を行い、レドックス系の有機過酸化物系重合開始剤を用いて最外層の重合を行うことを特徴としている。
【００１１】
本発明の多層構造アクリル系重合体は、最内層重合体（ａ）、中間層重合体（ｂ）、最外層重合体（ｃ）の三層からなり、各層重合体の合計を１００重量部とした場合、各層の比率は最内層重合体（ａ）は１０～５０重量部好ましくは１５～３０重量部、中間層重合体（ｂ）は２０～６０重量部好ましくは３０～５０重量部、最外層重合体（ｃ）は２０～６０重量部好ましくは２５～４５重量部である。多層構造重合体を構成する各層の比率がこれらの範囲を逸脱すると耐衝撃性に劣るものとなり、あるいはヘイズの温度依存性の大きいものになる。
【００１２】
上記多層構造アクリル系重合体を形成する各層は次の組成からなる単量体によって構成される。
【００１３】
最内層重合体（ａ）は、アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートを主成分とし、アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートは好ましくは５０～１００重量％、より好ましくは８０～１００重量％である。他の単量体としてはアルキル基の炭素数が１～８のアルキルアクリレート０～５０重量％好ましくは０～２０重量％、α，β不飽和カルボン酸のアリル、メタリル、クロチルエステルから選ばれたグラフト結合性単量体０～５重量％好ましくは０．１～５重量％、多官能架橋性単量体０～５重量％０．１～５重量％、及びこれら単量体と共重合可能な他の単量体０～２０重量％からなる。
【００１４】
最内層重合体（ａ）は上記アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートまたはこれと上記単量体混合物を重合して得られる重合体である。
【００１５】
中間層重合体（ｂ）は、アルキル基の炭素数が２～８のアルキルアクリレート、芳香族ビニル単量体及び／またはアリールアルキルアクリレート、α，β不飽和カルボン酸のアリル、メタリル、クロチルエステルから選ばれたグラフト結合性単量体を主成分とし、アルキル基の炭素数が１～８のアルキルアクリレート５０～９０重量％好ましくは６５～８５重量％、芳香族ビニル単量体及び／またはアリールアルキルアクリレート１０～４９．９重量％好ましくは１５～３５重量％、α，β不飽和カルボン酸のアリル、メタリル、クロチルエステルから選ばれたグラフト結合性単量体０．１～５重量％好ましくは０．３～３重量％、多官能架橋性単量体０～５重量％好ましくは０．１～３重量％、及びこれら単量体と共重合可能な他の単量体０～２０重量％からなる。
【００１６】
中間層重合体（ｂ）は前記最内層重合体（ａ）の存在下に上記単量体混合物を重合して得られる重合体である。
【００１７】
最外層重合体（ｃ）は、アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートを主成分とし、アルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートは好ましくは９０～１００重量％、アルキル基の炭素数が１～８のアルキルアクリレート０～１０重量％、及びこれら単量体と共重合可能な他の単量体０～５重量％からなる。単量体の使用量がこれらの範囲を逸脱すると、得られる多層構造アクリル系重合体は耐衝撃性、透明性に劣るものにな

る。
【００１８】
多層構造アクリル系重合体である最外層重合体（ｃ）は前記最内層及び前記中間層からなる重合体（ｂ）の存在下に上記単量体または単量体混合物を重合して得られる重合体である。
【００１９】
ここで用いられるアルキル基の炭素数が１～４のアルキルメタクリレートの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート等が挙げられる。また、アルキル基の炭素数が１～８のアルキルアクリレートとしてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、ｉ－プロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。
【００２０】
芳香族ビニル単量体としては、スチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。また、アリールアルキルアクリレートとしては、ベンジルアクリレート、フェニルプロピルアクリレート、フェニルペンチルアクリレート、フェニルヘキシルアクリレート等が挙げられる。
【００２１】
α，β不飽和カルボン酸のアリル、メタリル、クロチルエステルから選ばれたグラフト結合性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸のアリル、メタリル、クロチルエステル等が挙げられる。
【００２２】
多官能性単量体としては、エチレングリコール、１，３－ブチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールのアクリル酸、またはメタクリル酸のジエステル、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等が挙げられる。
【００２３】
また、最外層重合体（ｃ）を形成する際に、多層構造アクリル系重合体と硬質メタクリル樹脂との相溶性を向上させるために、アルキルメルカプタン等を用いて分子量を調整することが望ましい。
【００２４】
本発明の最も重要な特徴は多層構造アクリル系重合体の各層の重合に用いる重合開始剤を適切に選択したことにある。すなわち、非レドックス系の水溶性無機系重合開始剤を用いて最内層及び中間層の重合を行い、レドックス系の有機過酸化物系重合開始剤を用いて最外層の重合を行うことによって、耐衝撃性と耐帯色性を共に向上させることができ、その結果、耐衝撃性、透明性、耐帯色性に優れ、かつ、ヘイズの温度依存性が小さいメタクリル樹脂組成物を生産性よく得ることが可能となる。
【００２５】
レドックス系及び／または非レドックス系の有機系重合開始剤、またはレドックス系の水溶性無機系重合開始剤等の非レドックス系の水溶性無機系重合開始剤以外の重合開始剤を用い、最内層及び／または中間層の重合を行うと耐衝撃性に劣るものとなる。また、最外層の重合に無機系重合開始剤またはアゾ系の重合開始剤等のレドックス系の有機過酸化物系重合開始剤以外の重合開始剤を用いると、耐帯色性及び／または耐衝撃性の劣るものとなる。
【００２６】
ここで用いる非レドックス系の水溶性無機重合開始剤とは、亜二チオン酸ナトリウム／硫酸鉄（ＩＩ）、デキストローズ／硫酸鉄（ＩＩ）、または、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート（ロンガリット）／硫酸鉄（ＩＩ）等のレドックス反応を誘起する還元剤／遷移金属の非存在下で使用される過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過ほう酸カリウム、過ほう酸ナトリウム、過ほう酸アンモニウム等の過ほう酸塩、過酸化水素等の水溶性無機系重合開始剤を意味する。これらの中で、経済性、取扱性の点から過硫酸塩の使用が好ましい。

【００２７】
用いる非レドックス系の水溶性無機系重合開始剤の量としては、開始剤の種類によって若干異なってくるが、最内層および中間層重合体を形成する単量体混合物１００重量部に対し、０．０３～２重量部が好ましく、より好ましくは０．０５～１重量部である。
【００２８】
また、レドックス系の有機過酸化物系重合開始剤とは、レドックス反応を誘起する還元剤／遷移金属の存在下で使用されるｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド、２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン等のパーオキシケタール、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル等の有機過酸化物系重合開始剤を意味する。これらの中で、耐衝撃性、取扱性の点でハイドロパーオキサイド系を用いることが好ましい。
【００２９】
用いる有機過酸化物系重合開始剤の量は、開始剤の種類によって異なるが最外層重合体（ｃ）を形成する単量体混合物１００重量部に対し、０．０５～１重量部が好ましく、０．１～０．５重量部がより好ましい。
【００３０】
本発明の多層構造アクリル系重合体は公知の乳化重合法により製造される。製造方法の一例を以下に示す。
反応容器に脱イオン水、必要があれば乳化剤を加えた後、最内層重合体を構成する単量体混合物を添加、重合する。その最内層重合体の存在下で中間層重合体を構成する単量体混合物を添加、重合して最内層重合体の周りに殻をつくる。続いて、その重合体粒子の存在下に最外層重合体を構成する単量体混合物を添加、重合して、所望の多層構造アクリル系重合体を得る。
【００３１】
重合温度は用いる重合開始剤の種類や量によって異なるが、４０～１２０℃、好ましくは６０～９５℃である。
【００３２】
重合開始剤は水相、単量体相いずれか片方、または、双方に添加することができるが、非レドックス系の水溶性無機系開始剤を用いる場合は、水相に添加する方法が好ましく、レドックス系の有機過酸化物系重合開始剤を用いる場合は、有機過酸化物系重合開始剤を単量体相に添加する方法が好ましい。
【００３３】
各層の重合における各単量体の添加は一括、分割あるいは連続滴下で行うことができるが、特に中間層重合体（ｂ）、最外層重合体（ｃ）の重合を行う場合には分割あるいは連続滴下法が透明性、耐衝撃性の観点から有利である。
【００３４】
乳化重合に当り乳化剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系の何れの界面活性剤も使用できるが、特にアニオン系の界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としてはオレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、Ｎ－ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム系等のカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩、、ヂオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム系等のスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩等が挙げられる。
【００３５】
多層構造アクリル系重合体の粒子径は特に限定はないが、中間層まで重合した段階で０．０５～０．５μｍの範囲が好ましく、さらに好ましくは０．２～０．３５μｍである。
【００３６】

乳化重合法によって得られたポリマーラテックスは酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法等公知の凝固法を用いて凝固できる。酸凝固法としては、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、または酢酸等の有機酸を使用することができ、塩凝固法としては、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム等の無機塩、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の有機塩を使用することができる。凝固された重合体は公知の方法でさらに洗浄、脱水、乾燥される。

【００３７】

本発明の多層構造アクリル系重合体は、次に示す硬質メタクリル樹脂とからなるメタクリル樹脂組成物を与える。すなわち、多層構造アクリル系重合体５～５０重量％とメタクリル酸メチル単位を主成分とする硬質メタクリル樹脂５０～９５重量％からつくられるメタクリル樹脂組成物である。かかるメタクリル樹脂組成物は、耐衝撃性、透明性、耐帯色性に優れ、ヘイズの温度依存性の小さいものとなる。

【００３８】

硬質メタクリル樹脂中のメタクリル酸メチル単位の比率が５０重量％未満では透明性あるいは耐候性に劣ったものとなる。また、多層構造アクリル系重合体と硬質メタクリル樹脂の組成比率が上記範囲を逸脱すると耐衝撃性、透明性、耐帯色性あるいはヘイズの温度依存性の劣ったものとなる。

【００３９】

硬質メタクリル樹脂としては、メタクリル酸メチル単独またはこれと共重合可能な他の単量体を重合した重合体である。これにはアルキル基の炭素数２～８のアルキルメタクリレート、アリールメタクリレート、アルキル基の炭素数１～８のアルキルアクリレート、芳香族ビニル単量体、Ｎ－置換マレイミド単量体等が挙げられる。使用される硬質メタクリル樹脂は、これら単量体または単量体混合物から乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合等公知の重合方法によって得られる。

【００４０】

多層構造アクリル系重合体と硬質メタクリル樹脂との組成物を形成するための混合方法は特に限定されないが、溶融混合する方法が理想的である。溶融混合に先立って、必要があれば、ヒンダードフェノール系、フォスファイト系、チオエーテル系等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、有機ニッケル系等の光安定剤、あるいは滑剤、可塑剤、染顔料、充填剤等を適宜加え、Ｖ型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等で樹脂と混合した後、ミキシングロール、スクリュー型押出し機を用いて１５０～３００℃で溶融混練することによって多層構造体と硬質メタクリル樹脂組成物を得ることができる。

【００４１】

かくして得られたメタクリル樹脂組成物を押出成形機、射出成形機等により成形することにより、耐衝撃性、透明性、耐帯色性に優れ、ヘイズの温度依存性の小さい成形品を得ることができる。

【００４２】

【実施例】

以下、実施例、比較例によって本発明をさらに説明する。説明中「部」は重量部を示す。また、各例に用いた化合物の略号は次の通りである。

ＭＭＡ：メチルメタクリレート
ＭＡ：メチルアクリレート
ＢＡ：ｎ－ブチルアクリレート
ＢｚＡ：ベンジルアクリレート
ＡＭＡ：アリルメタクリレート
Ｓｔ：スチレン
ＢＤＭＡ：１，３－ブチレングリコールジメタクリレート
ＴＥＤＡ：トリエチレングリコールジアクリレート
ｎ－ＯＭ：ｎ－オクチルメルカプタン

ｔ－ＤＭ：ｔ－ドデシルメルカプタン
ＫＰＳ：過硫酸カリウム
ＡＰＳ：過硫酸アンモニウム
ＳＰＢ：過ほう酸ナトリウム
ＣＨＰ：クメンハイドロパーオキサイド
ｔ－ＢＨ：ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド
ＤＢＰ：ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド
ＡＭＨＰ：２，２′－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（２－ハイドロキシエチル）－プロピオンアミド］
ＥＤＴＡ・２Ｎａ：エチレンジアミン４酢酸２ナトリウム２水和物
硫酸鉄（ＩＩ）：硫酸鉄（ＩＩ）７水和物
ＲＯＮ：ソジウムフォルムアルデヒドスルホキシレート
ＬＯ：ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム系の界面活性剤「フォスファノール」ＬＯ－５２９（東邦化学工業（株）製、商品名）

【００４３】

評価のために用いた諸特性の測定は下記の方法によった。
［アイゾット衝撃強度（ノッチ付き）］ＡＳＴＭ－Ｄ２５６
［ヘイズ（室温）］ＡＳＴＭ－Ｄ１００３（板厚２ｍｍ）
［ヘイズ（７０℃）］試片（板厚２ｍｍ）を７０℃に加熱した後、ＡＳＴＭ－Ｄ１００３に従って測定し、結果を下記のランクで示した。
Ａ　ヘイズ　５％未満
Ｂ　〃　１０％未満
Ｃ　〃　１５％未満
Ｄ　〃　１５％以上
［イエローインデックス（ＹＩ）］ＡＳＴＭ－Ｄ１９２５（板厚２ｍｍ）
［粒子径］光散乱光度計ＤＬＳ７００（大塚電子製）を用いて動的光散乱法でラテックスの状態の試料を測定した。

【００４４】

［実施例１］
還流冷却器付き反応容器にイオン交換水１９０部、炭酸ナトリウム０．０６部、ほう酸０．６部を加えた後、表１に記載した組成の単量体混合物１－１（以下単量体混合物（１－１）と記す。）２５部をＬＯ　０．０６部と共に加え８０℃に昇温した。昇温後、重合開始剤ＫＰＳ　０．０３部を添加し、１時間保持して最内層の重合を行った。次いでこの重合体ラテックスの存在下、重合開始剤ＫＰＳ　０．１部を加えた後、表１に記載した組成の単量体混合物２－１（以下単量体混合物（２－１）と記す。）３７．５部とＬＯ　０．３部の混合物を１２．５部／時間の速度で連続的に添加した後、２時間保持して中間層の重合を行った。ついで、この重合体ラテックスの存在下、硫酸鉄（ＩＩ）２．５×１０$^{-5}$部、ＥＤＴＡ・２Ｎａ７．５×１０$^{-5}$部、ＲＯＮ　０．１部を加え、レドックス反応が誘起しうる状態にした後、表１に記載した組成の単量体混合物３－１（以下単量体混合物（３－１）と記す。）３７．５部と重合開始剤ＣＨＰ　０．０６部の混合物を１８．８部／時間の速度で連続的に添加した後、１時間保持して最外層の重合を行い多層構造アクリル重合体ラテックスを得た。

【００４５】

得られたラテックスを酢酸カルシウム水溶液で凝固した後、洗浄、脱水、乾燥を行い多層構造アクリル系重合体の粉末を得た。この多層構造アクリル系重合体粉末４０部と、ＭＭＡ９７．５部、ＭＡ２．５部からなる硬質メタクリル樹脂６０部とをヘンシェルミキサーで混合した後、直径４０ｍｍの単軸押出機を用いて、シリンダー温度２３０～２７０℃、ダイ温度２６０℃で溶融混練押出し、得られたペレット状のメタクリル樹脂組成物をシリンダー温度２６０℃で射出成形して試験片を得た。

【００４６】

【表１】

	単量体混合物 (部)					
	1－1	2－1	3－1	1－2	2－2	3－2
MMA	95		95	90		92
MA	5		5	10		8
BA.		83			83	
St		17			17	
BDMA	2	0.3		0.05		
AMA	0.04	1.5			1.75	
n－OM			0.2			0.3

【００４７】
［実施例２～５］
多層構造アクリル系重合体の各層の重合に用いる重合開始剤を表２に示すように変更したほかは実施例１と同様に操作して試験片を得た。
【００４８】
［比較例１］
多層構造アクリル系重合体の中間層の重合までは実施例１と同様に行って得られた中間層重合体ラテックスの存在下、重合開始剤ＫＰＳ　０．０３部を加え、さらに単量体混合物（３－１）３７．５部を１８．８部／時間の速度で連続的に添加した後、１時間保持して最外層の重合を行い、多層構造アクリル系重合体ラテックスを得た。以下、実施例１と同様に操作して試験片を得た。
【００４９】
［比較例２］
還流冷却器付き反応容器にイオン交換水１９０部、炭酸ナトリウム０．０６部、ほう酸０．６部を加えた後、単量体混合物（１－１）２５部をＬＯ　０．０６部と共に加え、７０℃に昇温した。昇温後、硫酸鉄（ＩＩ）２．５×１０$^{-5}$部、ＥＤＴＡ・２Ｎａ７．５×１０$^{-5}$部、ＲＯＮ　０．１部を加え、レドックス反応が誘起しうる状態にし、重合開始剤ＫＰＳ　０．０５部を加えた後、１時間保持して最内層の重合を行った。ついでこの重合体ラテックスの存在下、ＲＯＮ　０．１部、重合開始剤ＫＰＳ　０．１部を加えた後、単量体混合物（２－１）３７．５部とＬＯ　０．３部の混合物を１２．５部／時間の速度で連続的に添加した後、２時間保持して、中間層の重合を行った。ついで、この重合体ラテックスの存在下、ＲＯＮ　０．１部を加えた後、単量体混合物（３－１）３７．５部と重合開始剤ｔ－ＢＨ　０．０６部の混合物を１８．８部／時間の速度で連続的に添加した後、１時間保持して、最外層の重合を行い、多層構造アクリル系重合体ラテックスを得た。以下、実施例１と同様に操作して試験片を得た。
【００５０】
［比較例３］
多層構造アクリル系重合体の最内層の重合までは実施例１と同様に行って得られた最内層重合体ラテックスの存在下、硫酸鉄（ＩＩ）２．５×１０$^{-5}$部、ＥＤＴＡ・２Ｎａ７．５×１０$^{-5}$部、ＲＯＮ　０．１部を加え、レドックス反応が誘起しうる状態にし単量体

混合物（２－１）３７．５部と重合開始剤ＣＨＰ　０．１部及びＬＯ　０．３部の混合物を１２．５部／時間の速度で連続的に添加した後、２時間保持して中間層の重合を行った。この重合体ラテックスの存在下、ＲＯＮ　０．１部を加えた後、単量体混合物（３－１）３７．５部と重合開始剤ｔ－ＢＨ　０．０６部の混合物を１８．８部／時間の速度で連続的に添加した後、１時間保持して最外層の重合を行い、多層構造アクリル系重合体ラテックスを得た。以下、実施例１と同様に操作して試験片を得た。

【００５１】

［比較例４］

還流冷却器付き反応容器にイオン交換水１９０部、炭酸ナトリウム０．０６部、ほう酸０．６部を加えた後、単量体混合物（１－１）２５部をｔ－ＢＨ　０．０５部、及びＬＯ　０．０６部を加え、８０℃に昇温した。昇温後、硫酸鉄（ＩＩ）２．５×１０$^{-5}$部、ＥＤＴＡ・２Ｎａ７．５×１０$^{-5}$部、ＲＯＮ　０．１部を加え、レドックス反応が誘起しうる状態にし、１時間保持して最内層の重合を行った。ついで内温を７０℃に降温し、最内層重合体ラテックスの存在下、ＲＯＮ０．１部、重合開始剤ＫＰＳ　０．１５部を加えた後、単量体混合物（２－１）３７．５部とＬＯ　０．３部の混合物を１２．５部／時間の速度で連続的に添加した後、２時間保持して中間層の重合を行った。ついで、再び、内温を８０℃に昇温し、中間層重合体ラテックスの存在下、ＲＯＮ　０．１部を加えた後、単量体混合物（３－１）３７．５部と重合開始剤ｔ－ＢＨ　０．０６部の混合物を１８．８部／時間の速度で連続的に添加した後、１時間保持して、最外層の重合を行い、多層構造アクリル系重合体ラテックスを得た。以下、実施例１と同様に操作して試験片を得た。

【００５２】

［比較例５］

多層構造アクリル系重合体の最内層の重合までは比較例４と同様に行って得られた最内層重合体ラテックスの存在下、ＲＯＮ　０．１部を加えた後、単量体混合物（２－１）３７．５部と重合開始剤ｔ－ＢＨ　０．１部、及びＬＯ　０．３部の混合物を１２．５部／時間の速度で連続的に添加した後、２時間保持して中間層の重合を行った。この重合体ラテックスの存在下、ＲＯＮ　０．１部を加えた後、単量体混合物（３－１）３７．５部と重合開始剤ｔ－ＢＨ　０．０６部の混合物を１８．８部／時間の速度で連続的に添加した後、１時間保持して最外層の重合を行い、多層構造アクリル系重合体ラテックスを得た。以下、実施例１と同様に操作して試験片を得た。

【００５３】

［比較例６］

本例は、最内層と中間層を製造する際に有機系重合開始剤を用いた比較例である。

還流冷却器付き反応容器にイオン交換水１９０部、炭酸ナトリウム０．０６部、ほう酸０．６部を加えた後、単量体混合物（１－１）２５部をＬＯ　０．０６部と共に加え、７０℃に昇温した。昇温後、重合開始剤ＡＭＨＰ　０．０５部を添加し、１時間保持して最内層の重合を行った。ついでこの重合体ラテックスの存在下、重合開始剤ＡＭＨＰ　０．１２部を加えた後、単量体混合物（２－１）３７．５部とＬＯ　０．３部の混合物を１２．５部／時間の速度で連続的に添加した後、２時間保持して中間層の重合を行った。ついで、内温を８０℃に昇温し、中間層重合体ラテックスの存在下、硫酸鉄（ＩＩ）２．５×１０$^{-5}$部、ＥＤＴＡ・２Ｎａ７．５×１０$^{-5}$部、ＲＯＮ　０．１部を加え、レドックス反応が誘起しうる状態にした後、単量体混合物（３－１）３７．５部と重合開始剤ｔ－ＢＨ　０．０６部の混合物を１８．８部／時間の速度で連続的に添加した後、１時間保持して最外層の重合を行い、多層構造アクリル系重合体ラテックスを得た。以下、実施例１と同様に操作して試験片を得た。

【００５４】

［比較例７］

多層構造アクリル系重合体の中間層の重合までは比較例６と同様に行って得られた中間層重合体ラテックスの存在下、重合開始剤ＡＭＨＰ　０．０６部を加え、さらに単量体混合物（３－１）３７．５部を１８．８部／時間の速度で連続的に添加した後、１時間保持し

て、最外層の重合を行い、多層構造アクリル系重合体ラテックスを得た。以下、実施例１と同様に操作して試験片を得た。

【００５５】

［比較例８］

多層構造アクリル系重合体の中間層の重合までは実施例１と同様に行った後、７０℃に降温し、得られた中間層重合体ラテックスの存在下、重合開始剤ＡＭＨＰ　０．０６部を加え、さらに単量体混合物（３－１）３７．５部を１８．８部／時間の速度で連続的に添加した後、１時間保持して、最外層の重合を行い、多層構造アクリル系重合体ラテックスを得た。以下、実施例１と同様に操作して試験片を得た。

以上の各例において各層の重合に用いた重合開始剤の名称およびその使用部数を一括して表２に示す。

【００５６】

【表２】

	最内層	重合開始剤 中間層	最外層
実施例１	ＫＰＳ　０．０３部（非レドックス）	ＫＰＳ　０．１部　（非レドックス）	ＣＨＰ　０．０６部（レドックス）
実施例２	ＫＰＳ　０．０３部（非レドックス）	ＫＰＳ　０．１部　（非レドックス）	ＤＢＰ　０．０６部（レドックス）
実施例３	ＫＰＳ　０．０３部（非レドックス）	ＫＰＳ　０．１部　（非レドックス）	ｔ－ＢＨＯ．０６部（レドックス）
実施例４	ＡＰＳ　０．０４部（非レドックス）	ＡＰＳ　０．１２部（非レドックス）	ＣＨＰ　０．０６部（レドックス）
実施例５	ＫＰＳ　０．０３部（非レドックス）	ＳＰＢ　０．１部　（非レドックス）	ＣＨＰ　０．０６部（レドックス）
比較例１	ＫＰＳ　０．０３部（非レドックス）	ＫＰＳ　０．１部　（非レドックス）	ＫＰＳ　０．０３部（非レドックス）
比較例２	ＫＰＳ　０．０５部（レドックス）	ＫＰＳ　０．１部　（レドックス）	ｔ－ＢＨＯ．０６部（レドックス）
比較例３	ＫＰＳ　０．０５部（非レドックス）	ＣＨＰ　０．１部　（レドックス）	ｔ－ＢＨＯ．０６部（レドックス）
比較例４	ｔ－ＢＨＯ．０５部（レドックス）	ＫＰＳ　０．１５部（レドックス）	ｔ－ＢＨＯ．０６部（レドックス）
比較例５	ｔ－ＢＨＯ．０５部（レドックス）	ｔ－ＢＨＯ．１部　（レドックス）	ｔ－ＢＨＯ．０６部（レドックス）
比較例６	ＡＭＨＰＯ．０５部（非レドックス）	ＡＭＨＰＯ．１２部（非レドックス）	ｔ－ＢＨＯ．０６部（レドックス）
比較例７	ＡＭＨＰＯ．０５部（非レドックス）	ＡＭＨＰＯ．１２部（非レドックス）	ＡＭＨＰＯ．０６部（非レドックス）
比較例８	ＫＰＳ　０．０３部（非レドックス）	ＫＰＳ　０．１部　（非レドックス）	ＡＭＨＰＯ．０６部（非レドックス）

【００５７】

［実施例６］

還流冷却器付き反応容器にイオン交換水１９０部、炭酸ナトリウム０．０６部、ほう酸０．６部を加えた後、表１に記載した組成の単量体混合物１－２（以下単量体混合物（１－２）と記す。）２２．５部をＬＯ　０．０６部と共に加え、８０℃に昇温した。昇温後、重合開始剤ＫＰＳ　０．０３部を添加し、１時間保持して最内層の重合を行った。ついでこの重合体ラテックスの存在下、重合開始剤ＫＰＳ　０．１２部を加えた後、表１に記載

した組成の単量体混合物２－２（以下単量体混合物（２－２）と記す。）４０部とＬＯ０．３部の混合物を１２．５部／時間の速度で連続的に添加した後、２時間保持して中間層の重合を行った。ついで、この重合体ラテックスの存在下、硫酸鉄（ＩＩ）２．５×１０$^{-5}$部、ＥＤＴＡ・２Ｎａ７．５×１０$^{-5}$部、ＲＯＮ　０．１部を加え、レドックス反応が誘起しうる状態にした後、表１に記載した組成の単量体混合物３－２（以下単量体混合物（３－２）と記す。）３７．５部と重合開始剤ｔ－ＢＨ　０．０６部の混合物を１８．８部／時間の速度で連続的に添加した後、１時間保持して、最外層の重合を行い、多層構造アクリル系重合体ラテックスを得た。以下、実施例１と同様に操作して試験片を得た。

【００５８】

［実施例７～１１］、［比較例９～１４］

多層構造アクリル系重合体の最内層を構成する単量体混合物（１－２）と重合開始剤ＫＰＳ、中間層を構成する単量体混合物（２－２）と重合開始剤ＫＰＳ、最外層を構成する単量体混合物（３－２）と重合開始剤ｔ－ＢＨの添加部数及び各層の重合保持時間を表３に示すように変更したほか実施例６と同様に操作して試験片を得た。なお、表３には実施例６についても掲記した。

【００５９】

【表３】

	最内層			中間層			最内層		
	単量体混合物（1－2）添加部数	重合開始剤KPS添加部数	保持時間（時間）	単量体混合物（2－2）添加部数	重合開始剤KPS添加部数	保持時間（時間）	単量体混合物（3－2）添加部数	重合開始剤t－BH添加部数	保持時間（時間）
実施例6	22.5	0.03	1	40	0.12	2	37.5	0.06	1
実施例7	12.5	0.015	0.5	52.5	0.16	2.5	35	0.06	1
実施例8	27.5	0.035	1	40	0.12	2	32.5	0.05	1
実施例9	40	0.05	1.5	25	0.08	1.5	35	0.06	1
実施例10	15	0.02	0.5	35	0.11	2	50	0.08	1.5
実施例11	17.5	0.025	1	47.5	0.14	2.5	35	0.06	1
比較例9	5	0.01	0.5	40	0.12	2	55	0.09	1.5
比較例10	55	0.07	2	25	0.08	1.5	20	0.03	1
比較例11	30	0.04	1	15	0.05	1	55	0.09	1.5
比較例12	15	0.02	0.5	65	0.2	3	20	0.03	1
比較例13	40	0.05	1.5	45	0.14	2.5	15	0.02	1
比較例14	10	0.015	0.5	25	0.08	1.5	65	0.1	1.5

【００６０】

［実施例１２～１４］、［比較例１５，１６］

実施例６で得た多層構造アクリル系重合体と硬質メタクリル樹脂の混合比率を表４に示す割合で混合し、以下実施例１と同様に操作して試験片を得た。

【００６１】

【表４】

	混合比率（部）	
	多層構造アクリル系重合体	硬質メタクリル樹脂
実施例１２	１０部	９０部
実施例１３	２０部	８０部
実施例１４	３０部	７０部
比較例１５	３部	９７部
比較例１６	６０部	４０部

【００６２】
［実施例１５～１７］
多層構造アクリル系重合体の最内層を構成する単量体混合物、中間層を構成する単量体混合物、最外層を構成する単量体混合物を表５に示すように変更したほかは実施例６と同様に操作して試験片を得た。
【００６３】
【表５】

	最内層 単量体混合物	中間層 単量体混合物	最外層 単量体混合物
実施例１５	MMA　９５部 MA　５部 AMA　０．１部	BA　８３部 St　１７部 BDMA　０．４部 AMA　１．２部	MMA　９５部 MA　５部 n－OM　０．１部
実施例１６	MMA　６７部 BA　３０部 St　３部 TEDA　３部 AMA　０．４部	BA　８３部 St　１７部 AMA　２部	MMA　９５部 MA　５部 n－OM　０．３部
実施例１７	MMA　９２．５部 MA　７．５部 BDMA　１部 AMA　０．５部	BA　７３部 BzA　２７部 BDMA　０．２部 AMA　１．５部	MMA　９０部 MA　１０部 t－DM　０．３部

【００６４】
以上の各例で得た試験片の評価結果及び中間層段階の粒子径を一括して表６に示す。
【００６５】
【表６】

	中間層段階の粒径（μm）	アイゾット衝撃強度 (kgcm/cm)	ＹＩ	ヘイズ（室温）（%）	ヘイズ（７０℃）のランク
実施例１	０．２７	６．０	０．９８	０．８	Ｂ
実施例２	０．２７	５．８	１．０２	０．８	Ｂ
実施例３	０．２７	６．２	０．９６	０．８	Ｂ
実施例４	０．２６	６．０	０．９５	０．９	Ｂ
実施例５	０．２７	６．１	０．９６	０．９	Ｂ
比較例１	０．２７	５．８	１．４５	１．０	Ｂ
比較例２	０．２５	４．８	１．４５	１．８	Ｃ
比較例３	０．２５	４．５	０．９８	１．３	Ｂ
比較例４	０．３０	４．３	１．４３	１．９	Ｃ
比較例５	０．３１	４．５	０．９８	１．３	Ｃ
比較例６	０．３２	４．２	１．３９	２．０	Ｄ
比較例７	０．３２	４．２	１．４６	２．１	Ｄ
比較例８	０．２７	５．８	１．３２	１．３	Ｂ
実施例６	０．２６	６．２	０．９８	０．９	Ｂ
実施例７	０．２５	６．５	０．９２	１．０	Ｃ
実施例８	０．３０	６．４	０．９５	０．９	Ｂ
実施例９	０．２９	５．９	０．９３	０．８	Ｂ
実施例１０	０．２３	５．４	０．８９	０．７	Ａ
実施例１１	０．２８	６．４	０．９５	０．８	Ｂ
比較例９	０．２６	５．４	１．０２	１．２	Ｃ
比較例１０	０．２９	４．０	０．９６	０．８	Ａ
比較例１１	０．２４	３．０	０．９１	０．７	Ａ
比較例１２	０．３１	６．０	１．２０	１．６	Ｄ
比較例１３	０．３１	４．２	１．０３	１．２	Ｃ
比較例１４	０．２０	２．９	０．８９	０．７	Ａ
実施例１２	０．２６	２．８	０．７１	０．５	Ａ
実施例１３	０．２６	３．５	０．７６	０．６	Ｂ
実施例１４	０．２６	４．８	０．８４	０．７	Ｂ
比較例１５	０．２６	１．７	０．６８	０．５	Ａ
比較例１６	０．２６	６．４	１．３５	１．５	Ｂ
実施例１５	０．２７	６．２	０．９５	０．８	Ｂ
実施例１６	０．３０	６．５	０．９２	０．８	Ｂ
実施例１７	０．２６	６．１	０．８５	０．８	Ｂ

【００６６】

【発明の効果】

本発明で得られた多層構造アクリル系重合体及びそれを用いたメタクリル樹脂組成物は、耐衝撃性、透明性、耐帯色性に優れ、ヘイズの温度依存性が小さいものであり、グレージング材料、各種パネル、カバー等多様な分野での利用範囲が拡大される。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５９－０９８１５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１９９２１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２２６５５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３５６５０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０８０７３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０９３０５６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F285/00
C08F265/06
C08L 33/08
C08L 51/00