

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月29日(29.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/055839 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/020589

(22) 国際出願日: 2017年6月2日(02.06.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-182706 2016年9月20日(20.09.2016) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内
一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 阿部 純一(ABE Junichi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 梅田 慎介, 外(UMEDA Shinsuke et al.);
〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目
6番5号 丸の内北口ビル21階 大野
総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,

KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ACRYLIC RESIN FILM

(54) 発明の名称: アクリル樹脂フィルム

(57) Abstract: The present invention provides an acrylic resin film excellent in terms of weatherability, handleability, film processability, and appearance. The present invention is, for example, an acrylic resin film which comprises both an acrylic resin (A) comprising a rubber-containing polymer and a white pigment, the film having an elongation at break A, as measured by method (I), of 110% or higher and a total light transmittance, as determined in accordance with ISO 13468-1, of 25% or less. Method (I): test pieces are examined for elongation at break (referred to as "elongation at break A") through a tensile test according to ISO 527 under the conditions of a test temperature of 23°C, test piece thickness of 0.05-0.1 mm, test piece width of 1.5 mm, chuck-to-chuck distance of 50 mm, and pulling speed of 50 mm/min. Acrylic resin films obtained by the process are provided.

(57) 要約: 本発明は、優れた耐候性、取扱性、フィルムの加工性、外観を有するアクリル樹脂フィルムを提供する。本発明では、例えば、ゴム含有重合体を含むアクリル樹脂(A)及び白色顔料を含有するアクリル樹脂フィルムであって、下記方法(I)で測定した破断伸度Aが110%以上であり、ISO 13468-1に準拠して測定した全光線透過率が25%以下である、アクリル樹脂フィルム; 方法(I): ISO 527に準拠した引張試験において、測定温度23°C、試験片の厚さ0.05~0.1mm、試験片の幅1.5mm、チャック間距離50mm、引張速度50mm/分で破断伸度(「破断伸度A」という)を測定する方法および前記方法により得られるアクリル樹脂フィルムが提供される。

WO 2018/055839 A1

明 細 書

発明の名称：アクリル樹脂フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、白色に着色されたアクリル樹脂フィルムに関し、例えば、改竄防止フィルム、ステッカー等のマーキングフィルム、太陽電池カバー材用バックシート等に使用されるアクリル樹脂フィルムに関する。

背景技術

[0002] アクリル樹脂製の成形体は透明性に優れており、美しい外観と耐候性を有することから、電器部品、車輻部品、光学用部品、装飾品、看板等の用途に幅広く用いられている。特に、ゴム含有重合体を含有するアクリル樹脂組成物からなるアクリル樹脂成形体は広く利用されている。

このようなアクリル樹脂に使用されるゴム含有重合体は、例えば、乳化重合法等によって製造されている。具体的には、ポリブタジエンラテックス、スチレンーブタジエン共重合体ラテックス、スチレンーブタジエンーアクリロニトリル共重合体ラテックス、アクリル酸エステル含有アクリルゴムラテックスを乳化重合法等で製造し、これらのラテックスに対して塩析、酸析凝固、噴霧乾燥、又は凍結乾燥等の処理を行なうことによって、粉体状の重合体を分離回収する。

この粉体状の重合体には、必要に応じて、配合剤が添加される。そして、配合剤が添加された重合体は、単軸押出機や二軸押出機等で熔融混練されてストランドとして押出され、コールドカット法やホットカット法等でカットされて、ペレット化される。次いで、このペレットは成形機に供給されてアクリル樹脂成形体に加工される。

[0003] フィルム状のアクリル樹脂成形体（以下、「アクリル樹脂フィルム」とも称す。）は、透明性、耐候性、柔軟性、加工性に優れているという特徴を有する。この特徴を活かし、アクリル樹脂フィルムは各種樹脂成形品、木工製品及び金属成形品の表面に積層されている。

またアクリル樹脂フィルムは、着色剤を配合することにより思い通りの色を付与することができ、例えば着色されたアクリル樹脂をフィルム状にして、再帰反射シートの表皮材等に使用されている。

[0004] 特許文献1には、被着体から剥離して再利用することができず、再使用や偽造の防止のためのセキュリティーマークを組み込む必要がなく、構造が簡単であり、しかもレーザーマーキングラベルに適応可能な偽造防止ラベルが提案されている。

特許文献2には、軽量で優れた耐水性や耐電圧性を具備し、入射光の反射能にも優れ、しかも安価な太陽電池モジュール用のバックシートとそれを使用した、軽量、安価で且つ耐久性に優れ、電力変換効率の高い太陽電池モジュールが提案されている。

特許文献3には、高い隠蔽性と遮光性を有し、剥離時に基材破壊が生じにくく、且つ接炎下での優れた耐燃焼性を有する車両ステッカー用粘着フィルムが提案されている。

特許文献4には、レーザー彫刻のための特性が改良された層構造、特に共押出フィルム形態の前記層構造の実施の形態、及び前記層構造を有するセキュリティー書類が提案されている。

特許文献5には、反射率及び隠蔽性に優れた白色フィルムが提案されている。

特許文献6には、脆質なレーザーマーカラベルであり、被着体からきれいに剥がしたとしても被着体の剥がした跡に蛍光が残り、拭取った後でも蛍光が残留する改竄防止用ラベルが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-090063号公報

特許文献2：特開2002-100788号公報

特許文献3：特願2012-181418号公報

特許文献4：特表2012-516790号公報

特許文献5：特開 2 0 1 5 － 1 9 3 8 1 8 号公報

特許文献6：特開 2 0 1 1 － 0 2 0 3 7 4 号公報

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 では白色アクリル樹脂を用いラベルを製膜しているが、脆性付与剤が添加されているため自己破壊性が向上し破断伸度が低いものである。

特許文献 2 ～ 5 で提案されているものはゴムが配合されておらず、酸化チタン等の無機充填剤を配合した場合、フィルムが脆くなり取扱性や加工性を満足できない。

特許文献 6 ではゴムが配合されたアクリル樹脂に二酸化チタン粒子を配合して改竄防止ラベルを作製しているが、配合されているゴム量が少ないため二酸化チタン等の無機充填剤を添加したフィルムは破断伸度が小さく取扱性を満足できない。

[0007] 本発明は、優れた耐候性、取扱性、フィルムの加工性、外観を有するアクリル樹脂フィルムを提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、アクリル樹脂フィルムについて鋭意検討した結果、ゴム含有重合体からなるアクリル樹脂に白色顔料を添加することにより、取扱性、加工性が良好な白色アクリル樹脂フィルムが得られることを見出し、本発明に到達した。

[0009] 即ち、本発明は以下の特徴を有する。

(1) ゴム含有重合体を含むアクリル樹脂 (A) 及び白色顔料を含有するアクリル樹脂フィルムであって、

下記方法 (1) で測定した破断伸度 A が 1 1 0 % 以上であり、

ISO 13468-1 に準拠して測定した全光線透過率が 2 5 % 以下である、アクリル樹脂フィルム；

方法 (1)：ISO 527 に準拠した引張試験において、測定温度 2 3℃

、試験片の厚さ0.05～0.1mm、試験片の幅1.5mm、チャック間距離50mm、引張速度50mm/分で破断伸度（「破断伸度A」という）を測定する方法。

（2）下記方法（11）で測定した破断伸度Bと前記破断伸度Aとの比（B/A）が0.7以上である、上記（1）に記載のアクリル樹脂フィルム；

方法（11）：ISO527に準拠した引張試験において、測定温度23℃、試験片の厚さ0.05～0.1mm、試験片の幅1.5mm、チャック間距離50mm、引張速度200mm/分で破断伸度（「破断伸度B」という）を測定する方法。

（3）ISO 34-1：2004に準拠して測定した引裂き強度が40～80N/mmである、上記（1）又は（2）に記載のアクリル樹脂フィルム。

（4）ゴム含有重合体を含むアクリル樹脂（A）及び白色顔料を含有するアクリル樹脂フィルムであって、

アクリル樹脂（A）100質量部に対して、白色顔料の含有量が8～23質量部である、アクリル樹脂フィルム。

（5）アクリル樹脂（A）100質量部に対して、白色顔料の含有量が8～23質量部である、上記（1）～（3）のいずれかに記載のアクリル樹脂フィルム。

（6）アクリル樹脂（A）のゲル含有率が40～70質量%である、上記（1）～（5）のいずれかに記載のアクリル樹脂フィルム。

（7）白色顔料が酸化チタンである、上記（1）～（6）のいずれかに記載のアクリル樹脂フィルム。

（8）白色顔料の質量平均粒径が200～300nmである、上記（1）～（7）のいずれかに記載のアクリル樹脂フィルム。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高い隠蔽性、取扱性、及び耐候性を兼ね備えたアクリル樹脂フィルムが提供される。このアクリル樹脂フィルムは、改竄防止用ラベ

ルやメディア用基材等に好適に使用されるものであり、取扱時に割れ等の問題が生じないため加工性が良好となる。

発明を実施するための形態

[0011] [アクリル樹脂フィルム]

本発明のアクリル樹脂フィルムは、白色顔料及びゴム含有重合体を含むアクリル樹脂（A）から実質的になる。アクリル樹脂（A）に白色顔料を含むことにより、改竄防止フィルム、ステッカー等のマーキングフィルム、太陽電池カバー材用バックシート等に好ましく使用されるアクリル樹脂フィルムを得ることができる。

[0012] [白色顔料]

本発明に使用される白色顔料としては、例えば、酸化チタン、二酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、鉛白、硫化亜鉛又は硫酸バリウムが挙げられ、酸化チタンが好ましく、 TiO_2 を用いることができる。

白色顔料の質量平均粒径は200～300nmの範囲が好ましい。白色顔料の質量平均粒径が200～300nmの範囲の場合、アクリル樹脂フィルムの隠蔽性が高くなる。また、隠蔽性を維持しながら配合量を少なくすることができるので、コストが小さくなり、更に機械物性の低下も小さくなる。

白色顔料の質量平均粒径の範囲は200～300nmが好ましく、200～270nmがより好ましく、210～250nmが更に好ましい。

白色顔料の質量平均粒径は、常法により、例えば、動的散乱光法により測定することができる。

[0013] アクリル樹脂フィルムに用いる白色顔料の量は、アクリル樹脂（A）100質量部に対し、8～23質量部である。

白色顔料の含有量が8質量部以上であれば、得られるアクリル樹脂フィルムの隠蔽性が良好になり、23質量部以下であれば、アクリル樹脂フィルムの加工性、取扱性が良好になる。

白色顔料の含有量の範囲は9～21質量部が好ましく、12～18質量部がより好ましい。

[0014] [アクリル樹脂 (A)]

アクリル樹脂 (A) は、ゴム含有重合体を含有するものである。アクリル樹脂 (A) を用いることによって、得られるアクリル樹脂フィルムに優れた耐候性を付与できる。アクリル樹脂 (A) はゴム含有重合体を含有するが、このゴム含有重合体は、以下に示すゴム含有重合体 (G) であることが好ましい。

[0015] 以下、好ましい形態のアクリル樹脂について具体的に説明する。尚、以下の説明において「(メタ) アクリル酸アルキル」とは、アクリル酸アルキル及び／又はメタクリル酸アルキルを意味する。

[0016] 本発明で用いられるゴム含有重合体 (G) は、アクリルゴムの重合体またはアクリルゴムとアクリルとの共重合体を意味し、例えば、以下のように製造され得る。ゴム含有重合体 (G) は、アクリル酸アルキルを 30 質量%以上含む単量体成分 (a) を重合してゴム重合体 (A1) を製造する工程、及び、ゴム重合体 (A1) の存在下にメタクリル酸アルキルを 51 質量%以上含む単量体成分 (b) を重合する工程を経て製造される重合体であり得る。本発明では、ゴム含有重合体は、多段階乳化重合により得られる重合体（「ゴム含有多段階重合体」ともいう）であり得る。本発明で用いられる多段階乳化重合体は、軟質のコアと硬質のシェルとのコア-シェル構造を有する多段階重合体であり得る。本発明で用いられる多段階乳化重合体において、コア部はゴム重合体であり得、シェル部は硬質アクリルであり得る。すなわち、本発明では、ゴム含有多段階乳化重合体が、コア-シェル構造を有する場合、コアは、単量体成分 (a) 中の単量体 (a1) の含有率が 30～99.9 質量%であるゴム重合体であり、シェルは、単量体成分 (b) としてメタクリル酸アルキルを 51 質量%以上含む硬質アクリル重合体であり得る。

[0017] 単量体成分 (a) は、それを単独で重合して得られる重合体のガラス転移温度 (T_g) が $-50 \sim 25^\circ\text{C}$ となる成分であることが好ましい。また、単量体成分 (b) は、それを単独で重合して得られる重合体の T_g が $70 \sim 120^\circ\text{C}$ となる成分であることが好ましい。

[0018] 単量体成分（a）の重合に先立ち、それを単独で重合して得られる重合体の T_g が $70\sim 120^{\circ}\text{C}$ となる成分（s）を乳化重合する工程を含むことができる。また、上記コアシェル構造を有するゴム含有多段階重合体において、単量体成分（a）の乳化重合工程と単量体成分（b）の乳化重合工程の間には、必要に応じて下記で説明する単量体成分（c）等を乳化重合する工程を含むことができる。

[0019] アクリル樹脂（A）は、アクリル成分としてゴム含有重合体を含む。アクリル樹脂（A）は、ゴム含有重合体（G）以外に、熱可塑性重合体、例えば、アクリル以外の熱可塑性重合体を含むことができる。熱可塑性重合体としては、例えば、炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を有するアルキルメタクリレート単位 $50\sim 100$ 質量%及び他のビニル単量体単位 $0\sim 50$ 質量%を含有し、重合体の還元粘度が 0.1 L/g 以下である熱可塑性重合体が挙げられる。

この還元粘度は、重合体 0.1 g をクロロホルム 100 ml に溶解し、 25°C で測定される。

前記アルキルメタクリレート単位の含有率は $70\sim 100$ 質量%が好ましい。また熱可塑性重合体の T_g は $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

このような熱可塑性重合体として、例えば、三菱レイヨン（株）製（現三菱ケミカル（株））の「アクリペットVH」、「アクリペットMD」、「アクリペットMF」（いずれも商品名）が挙げられる。

[0020] アクリル樹脂（A）中のゴム含有重合体（G）と熱可塑性重合体の含有量の比率は、 $100:0\sim 10:90$ （質量部）が好ましい。

[0021] 本発明のある態様では、アクリル樹脂（A）は、アクリル成分がゴム含有重合体からなる。このようにすることで、様々な引張速度における破断伸度をより向上させることができる。

[0022] 〔ゴム含有重合体（G）の製造方法〕

ゴム含有重合体（G）の製造方法として、先ず単量体成分を説明し、次いで重合方法を説明する。

[0023] 〔単量体成分（a）〕

単量体成分（a）は、単量体の総量100質量%を基準にしてアクリル酸アルキルを30質量%以上含む単量体混合物であって、一段目の重合の原料となる単量体混合物である。単量体成分（a）を原料として重合することによってゴム重合体（A1）が製造される。

アクリル酸アルキル（以下「単量体（a1）」という場合がある。）としては、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、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-，i-プロピル、アクリル酸n-，i-，t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチルが挙げられる。

これらの中で、アクリル酸n-ブチルが好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0024] 単量体成分（a）中の他の単量体としては、メタクリル酸アルキル（以下「単量体（a2）」という場合がある。）、二重結合を1個有する他の単量体（以下「単量体（a3）」という場合がある。）、多官能性単量体（以下「多官能性単量体（a4）」という場合がある。）が挙げられる。

[0025] 単量体（a2）としては、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、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-，i-プロピル、メタクリル酸n-，i-，t-ブチルが挙げられる。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] 単量体（a3）としては、例えば、アクリル酸アルコキシ、アクリル酸シアノエチル、アクリルアミド、（メタ）アクリル酸等のアクリル系単量体；スチレン、アルキル置換スチレン等の芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体が挙げられる。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0027] 多官能性単量体（a4）としては、例えば、ジ（メタ）アクリル酸エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸1，3-ブチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸1，4-ブチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸プロピ

レングリコール等のジ（メタ）アクリル酸アルキレングリコール；ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン；トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のシアヌレート系単量体、メタクリル酸アリル等の α 、 β -不飽和カルボン酸又はジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステルが挙げられる。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0028] ある態様では、単量体成分（a）中の、単量体（a1）の含有率は30～99.9質量%、単量体（a2）の含有率は0～69.9質量%、単量体（a3）の含有率は0～20質量%、多官能性単量体（a4）の含有率は0.1～10質量%が好ましい。

[0029] ゴム重合体（A1）のT_gは、フィルム用途における柔軟性、及び衝撃強度改質剤用途における耐衝撃性の点から、好ましくは-50℃以上25℃以下である。尚、本発明のT_gは、ポリマーハンドブック〔Polymer Handbook（J. Brandrup, Interscience, 1989）〕に記載されている値を用いてFOXの式から算出される値とすることができる。

また、ゴム含有重合体（G）中のゴム重合体（A1）の含有率は、フィルム用途におけるゴム含有重合体（G）の製膜性、及び衝撃強度改質剤用途におけるゴム含有重合体（G）が添加されたアクリル樹脂フィルム取扱性、加工性の点から、好ましくは5～70質量%である。

[0030] ゴム含有重合体（G）中の単量体成分（a）は2段以上に分けて重合してもよい。

[0031] 〔単量体成分（b）〕

単量体成分（b）は最終段目の重合の原料となる単量体混合物であり、ゴム含有重合体（G）を含有するアクリル樹脂フィルムの成形性、機械的性質、取扱性、加工性に関与する成分である。

単量体成分（b）中のメタクリル酸アルキルとしては、「単量体（a2）」として挙げた単量体を用いることができる。

単量体成分（b）中の他の単量体としては、「単量体（a 1）」として挙げたアクリル酸アルキル、「単量体（a 3）」として挙げた二重結合を1個有する他の単量体を用いることができる。

各々の単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

単量体成分（b）を乳化重合する工程は、二段以上の多段階乳化重合により行うことができる。

[0032] 単量体成分（b）中の、メタクリル酸アルキルの含有率は51～100質量%、アクリル酸アルキルの含有率は0～20質量%、二重結合を1個有する他の単量体の含有率は0～49質量%が好ましい。

[0033] 重合方法の全工程において使用される単量体成分の総量100質量%中に占める、単量体成分（b）の使用量は、例えばフィルム用途におけるゴム含有重合体（G）の製膜性、及び衝撃強度改質剤用途におけるゴム含有重合体（G）が添加されたアクリル樹脂フィルム取扱性、加工性の点から、好ましくは30～95質量%である。

[0034] [単量体成分（c）]

上述の通り、単量体成分（a）を重合してゴム重合体（A 1）を製造する工程、及び、該ゴム重合体（A 1）の存在下に単量体成分（b）を重合する工程の間には、単量体成分（c）を乳化重合する工程を含むことができる。単量体成分（c）としては、アクリル酸アルキル9.9～90質量%、メタクリル酸アルキル0～90質量%、これらと共重合可能な二重結合を1個有する他の単量体0～20質量%、及び多官能性単量体0.1～10質量%を含む混合物が挙げられる。ここで用いられる他の単量体及び多官能性単量体としては、前述の単官能性単量体（a 3）及び多官能性単量体（a 4）が挙げられる。

単量体成分（c）を乳化重合する工程は、二段以上とすることができる。二段以上で重合する場合、単量体成分（c）の組成は同一でもよく異なってもよい。また、単量体成分（c）は界面活性剤を含んでも良く、更

に水と混合・攪拌して乳化液として重合容器内に供給してもよい。

[0035] 〔質量平均粒子径〕

ゴム含有重合体（G）のラテックスの質量平均粒子径は0.04～0.2 μm が好ましく、0.04～0.18 μm がより好ましく、0.06～0.15 μm が更に好ましい。

ゴム含有重合体（G）のラテックスの質量平均粒子径が0.04 μm 以上であれば、得られるアクリル樹脂フィルムの機械強度が向上し、取扱性、加工性が良好になり、0.2 μm 以下であれば、アクリル樹脂フィルム製造時の成形性が良好になる。

質量平均粒子径は、常法により決定することができ、例えば、動的散乱光法により拡散係数を求め、Stokes-Einsteinの式を用いて決定することができる。

[0036] 〔重合方法〕

ゴム含有重合体（G）の製造法としては、例えば、逐次多段乳化重合法が挙げられる。3段階で重合する方法として、ゴム状重合体（A）を得るための単量体成分（a）、水及び界面活性剤を混合して乳化液とした状態で重合容器内に供給して重合した後に、単量体成分（c）を重合容器内に供給して重合し、更に単量体成分（b）、水及び界面活性剤を混合して乳化液とした状態で重合容器内に供給して重合する方法が挙げられる。ゴム含有重合体（G）はラテックスとして得られ得る。

上記の方法で製造されたゴム含有重合体（G）を用いて得られる重合体製品は、最終的に得られる重合体ラテックス中における粗大粒子が少ないという利点を有する。特に重合体製品がフィルムである場合はフィッシュアイが少ない点で好ましい。

[0037] 逐次多段乳化重合法で製造する際に使用される界面活性剤としては、例えば、アニオン系、カチオン系及びノニオン系の界面活性剤が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0038] ゴム含有重合体（G）は、塩析凝固法、酸析凝固法、凍結凝固法、スプレ

ードライ法等、公知の方法により、得られたラテックス中から回収し、これを乾燥して、ゴム含有重合体（G）の粉体として使用することができる。更に、この粉体を溶融押し出ししてペレット化して、使用することができる。

ゴム含有重合体（G）を、金属塩を用いた塩析処理による凝固法で回収する場合、最終的に得られたゴム含有重合体（G）中の残存金属含有量を800ppm以下にすることが熱安定性の点で好ましく、残存金属含有量は微量であるほど好ましい。

[0039] 〔質量平均分子量〕

アクリル樹脂（A）のアセトン可溶分の質量平均分子量は、30000～90000が好ましく、35000～75000がより好ましい。

質量平均分子量が30000以上であれば、得られるアクリル樹脂フィルムの機械強度が向上し、取扱性、加工性が良好になる。更に、フィルムを単独で又は各種樹脂シートに積層した後に軟化温度以上に加熱し、三次元形状の各種樹脂成形品、木工製品又は金属成形品の表面に積層する場合に、破断や割れを抑制でき、成形体の機械的強度が高く、取り扱いが容易になる。

質量平均分子量が90000以下であれば、得られるアクリル樹脂フィルムは柔軟性が高く、機械物性が良好になり、アクリル樹脂フィルムの破断伸度が高くなる。

質量平均分子量は、アクリル樹脂（A）中のアセトン可溶分についてゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）により測定される値であり、以下の方法〔1〕～〔3〕によって測定される。

〔1〕アクリル樹脂（A）1gをアセトン50gに溶解させ、70℃で4時間還流させてアセトン可溶分を得る。

〔2〕得られた抽出液を、CRG SERIES（（株）日立製作所製）を用いて、4℃において14000rpmで30分間遠心分離を行う。

〔3〕アセトン不溶分をデカンテーションで取り除き、真空乾燥機にて50℃で、24時間乾燥させて得られたアセトン可溶分について、以下の条件でGPC測定を行い、標準ポリスチレンによる検量線から質量平均分子量を求

める。

装置：東ソー（株）製「HLC8220」

カラム：東ソー（株）製「TSKgel SuperMultipore HZ-H」（内径4.6mm×長さ15cm×2本、排除限界 4×10^7 （推定））

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

溶離液流量：0.35ml／分

測定温度：40℃

試料注入量：10μl（試料濃度0.1%）

[0040]〔ゲル含有率〕

アクリル樹脂（A）のゲル含有率は40～70質量%が好ましい。

ゲル含有率が40質量%以上であれば、得られるアクリル樹脂フィルムの柔軟性が高くなり、70質量%以下であれば、アクリル樹脂フィルムを得る際の成形性が良好になる。

ゲル含有率は45～68質量%がより好ましく、50～65質量%が更に好ましい。

[0041] アクリル樹脂（A）のゲル含有率は、以下の方法〔1〕～〔3〕によって測定される。

〔1〕約1gに秤量したアクリル樹脂（A）をアセトン50gに溶解させ、65℃で4時間還流させてアセトン不溶分を得る。

〔2〕得られた抽出液を、CRG SERIES（（株）日立製作所製）を用いて、4℃において14000rpmで30分間遠心分離を行う。

〔3〕デカンテーションで分離したアセトン不溶分を真空乾燥機にて50℃で24時間乾燥させて、乾燥したアセトン不溶分（g）の重量を求め、下記の式で算出する。

ゲル含有率（%）＝{乾燥したアセトン不溶分（g）／アセトン溶解前の質量（g）}×100

[0042]〔溶融粘度〕

アクリル樹脂（A）の溶融粘度は、 230°C 、 $1.50 \times 10^2 \text{ s e c}^{-1}$ の剪断速度での溶融粘度が $3.00 \times 10^2 \sim 4.00 \times 10^3 \text{ P a} \cdot \text{s}$ （パスカル・秒）が好ましい。

アクリル樹脂（A）の溶融粘度がこの範囲であれば、Tダイ法を用い $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ でアクリル樹脂フィルムを製造する際に、フィルムの成形性が良好になる。より好ましくは $5.00 \times 10^2 \sim 2.00 \times 10^3 \text{ P a} \cdot \text{s}$ である。

尚、溶融粘度はROSE AND 製ツインキャピラリーレオメーター等を用いて測定することができる。

[0043] 〔流動性〕

アクリル樹脂（A）のMFR（メルトフローレート）は、ASTM D-1238に従い、温度 230°C 、荷重 5.0 kg の条件下での値が $0.5 \sim 10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であることが好ましい。アクリル樹脂（A）のMFR値がこの範囲である場合、Tダイ法を用い $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ でアクリル樹脂フィルムを製造する際に、フィルムの成形性が良好になる。より好ましくは $1 \sim 5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ である。

[0044] 〔白色顔料不含のアクリル樹脂フィルムの全光線透過率〕

アクリル樹脂（A）を成形して得られたアクリル樹脂フィルムの全光線透過率は、ISO 13468-1に規定する方法で測定した時の値が 85% 以上であることが好ましい。全光線透過率が 85% 以上であれば、白色顔料を含有させる際に着色のコントロールがしやすい。

全光線透過率は 85% 以上が好ましく、 87% 以上がより好ましく、 90% 以上が更に好ましい。

尚、1996年のISO 13468-1（JIS K7361-1）では、CIE規格で指定する光源及びフォト検出器を備えたシングルビーム測光器を用いて測定される。

測定装置は、安定化された光源、これと組み合わされた光学系及びフォトメーターと開口部の付いた積分球から構成される。

[0045] 〔白色顔料不含のアクリル樹脂フィルムのヘーズ〕

アクリル樹脂（A）を成形して得られたアクリル樹脂フィルムのヘーズは、ISO 14782-1に規定する方法で測定した時の値が5%以下であることが好ましい。ヘーズが5%以下であれば、白色顔料を含有させる際に着色のコントロールがしやすい。

ヘーズは5%以下が好ましく、4%以下がより好ましく、3%以下が更に好ましく、2%以下が特に好ましい。

尚、1999年のISO 14782-1（JIS K7136）では、光線の広角散乱に関する特定の光学的性質であるヘーズの求め方について規定されている。

測定装置は、安定した光源、接続光学系、開口部を備えた積分球及び測光器から構成され、測光器は、受光器、信号処理装置及び表示装置又は記録計から構成される。

光源及び測光器は、フィルターを通してその組合せの特性が、ISO/CIE 10527による等色関数 $y(\lambda)$ と等しい明所視標準視感効率 $V(\lambda)$ （IEC 60050-845で定義）と、ISO/CIE 10526に規定するCIE標準の光D65の組合せに相当する出力を与えるものである。

[0046] 〔白色顔料不含のアクリル樹脂フィルムの破断伸度〕

アクリル樹脂（A）を成形して得られたアクリル樹脂フィルムの破断伸度は、ISO 527に準拠した引張試験において、測定温度23℃、試験片の厚さ0.05～0.1mm、幅1.5mm、チャック間距離50mm、引張速度50mm/分で試験した時の値が100%以上であることが好ましい。

白色顔料は、本発明のアクリル樹脂フィルムの破断伸度を向上させ得る。破断伸度が100%以上であれば、白色顔料を含有するアクリル樹脂フィルムの破断伸度（A）が100%以上になる傾向にある。破断伸度は100%以上が好ましく、110%以上がより好ましく、115%以上が更に好ましく、120%以上が特に好ましく、130%以上がとりわけ好ましい。

[0047] 〔白色顔料不含のアクリル樹脂フィルムの貯蔵弾性率〕

アクリル樹脂（A）を成形して得られたアクリル樹脂フィルムの貯蔵弾性率（ E' ）は、測定周波数0.1 Hzで110～115℃の温度での値が $2.0 \times 10^5 \sim 3.6 \times 10^5$ Paであることが好ましい。

貯蔵弾性率（ E' ）が $2.0 \times 10^5 \sim 3.6 \times 10^5$ Paの範囲であれば、得られる白色顔料を含有したアクリル樹脂フィルムをエンボス加工する際の加工性が良好になる。

[0048] 〔破断伸度A〕

本発明のアクリル樹脂フィルムの破断伸度Aは、ISO 527に準拠した引張試験において、測定温度23℃、試験片の厚さ0.05～0.1 mm、試験片の幅1.5 mm、チャック間距離50 mm、引張速度50 mm/分で試験した時に110%以上である。

破断伸度Aが110%以上であれば、アクリル樹脂フィルムの取扱性、加工性が良好になる。破断伸度Aは、好ましくは120%以上、より好ましくは130%以上である。

破断伸度Aの上限値は180%以下が好ましい。破断伸度Aが180%以下であれば、改竄防止用フィルムとして好適に用いることができる。

[0049] 〔白色顔料含有アクリル樹脂フィルムの全光線透過率〕

本発明のアクリル樹脂フィルムの全光線透過率は、ISO 13468-1に規定する方法で測定した時の値が25%以下である。

全光線透過率が25%以下であれば、隠蔽性が良好になり、アクリル樹脂フィルムに印刷して基材に貼り付けた際に、基材が透けることが少なくなる。

全光線透過率は25%以下が好ましく、20%以下がより好ましく、17%以下が更に好ましい。

[0050] 〔破断伸度Bと破断伸度Aとの比〕

本発明のアクリル樹脂フィルムは、下記方法（11）で測定した時の破断伸度Bと破断伸度Aとの比（ B/A ）が0.7以上であることが好ましい。

比率 B/A が 0.7 以上であれば、得られるアクリル樹脂フィルムの加工性、取扱性が良好になる。

方法 (11) : ISO 527 に準拠した引張試験において、測定温度 23°C 、試験片の厚さ 0.05 ~ 0.1 mm、試験片の幅 1.5 mm、チャック間距離 50 mm、引張速度 200 mm/分 で試験した時の破断伸度 B

[0051] [引裂強度の試験力]

本発明のアクリル樹脂フィルムは、ISO 34-1 : 2004 に規定する方法で測定した時の引裂強度の試験力が 40 ~ 80 N/mm であることが好ましい。

引裂強度の試験力が 40 N/mm 以上であれば、アクリル樹脂フィルムの取扱性が良好になり、80 N/mm 以下であれば、改竄防止用フィルムとして好適に用いることができる。

[0052] [アクリル樹脂フィルムの製造]

本発明のアクリル樹脂フィルムの製造方法としては、溶液流延法、Tダイ法、インフレーション法等の公知の方法が挙げられ、この内では、経済性の点から Tダイ法が好ましい。

フィルムの厚さは 10 ~ 500 μm が好ましく、15 ~ 200 μm がより好ましく、40 ~ 200 μm が更に好ましい。

フィルムの厚さがこれら範囲内であると、フィルムが適度な剛性を有し、また取扱性や二次加工性が良好になる。

[0053] 本発明のアクリル樹脂フィルムには、必要に応じて公知の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃助剤、発泡剤、充填剤、抗菌剤、防カビ剤、離型剤、帯電防止剤、艶消剤、紫外線吸収剤、着色剤等を含むことができる。特に、基材の保護の点で耐候性を付与するために、紫外線吸収剤及び／又は光安定剤を添加することが好ましい。

[0054] 紫外線吸収剤の分子量は 300 以上が好ましく、400 以上がより好ましい。

分子量が 300 未満であると、フィルムを製造する際に転写ロール等に揮

発し、ロール汚れを発生させることがある。

紫外線吸収剤としては、分子量400以上のベンゾトリアゾール系又は分子量400以上のトリアジン系が好ましく、前者の具体例としては、BASFジャパン（株）のチヌビン234、（株）ADEKAのアデカスタブルA-31RG、後者の具体例としては、BASFジャパン（株）のチヌビン1577等が挙げられる。

[0055] 光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤等のラジカル捕捉剤が好ましい。

市販品としては、BASFジャパン（株）のChimassorb944、Chimassorb2020、Tinuvin770、（株）ADEKAのアデカスタブルA-57、アデカスタブルA-72等が挙げられる。

[0056] 上記配合剤の添加方法としては、アクリル樹脂を用いてフィルムを製膜するための製膜機に、アクリル樹脂と共に供給する方法と、予めアクリル樹脂に配合剤を添加した混合物を各種混練機にて混練混合する方法がある。

後者の方法に使用する混練機としては、通常の単軸押出機、二軸押出機、バンバリミキサー、ロール混練機等が挙げられる。

[0057] [アクリル樹脂フィルムの積層方法]

アクリル樹脂フィルムと他の樹脂を積層する方法としては、例えば以下の（１）～（４）の方法が挙げられる。

（１）アクリル樹脂フィルムと他の樹脂のフィルムを加熱ロールで挟みながら積層する方法。

（２）他の樹脂のフィルムに対して、アクリル樹脂（Ａ）をフィルム状に溶融押出しながら同時に積層する方法。

（３）アクリル樹脂フィルムに対して、他の樹脂をフィルム状に溶融押出しながら同時に積層する方法。

（４）アクリル樹脂（Ａ）と他の樹脂とをフィルム状に溶融押出しながら同時に積層する方法。

[0058] アクリル樹脂フィルムには、必要に応じて、各種機能付与のための表面処

理を施すことができる。表面処理としては、例えば、シルク印刷、インクジェットプリント等の印刷処理；金属調付与又は反射防止のための金属蒸着、スパッタリング、湿式メッキ処理；表面硬度向上のための表面硬化処理；汚れ防止のための撥水化処理又は光触媒層形成処理；塵付着防止、電磁波カットを目的とした帯電防止処理；反射防止層形成、防眩処理が挙げられる。

特にアクリル樹脂フィルムの表面に文字や模様を付与する際は、アクリル樹脂フィルム表面全体を印刷し、レーザー等で印刷層を焼きつけて文字や模様を付与する方法がある。その際、アクリル樹脂はレーザーの熱で発生するガスによる環境汚染が小さいため環境負荷軽減の点で好ましい。

[0059] [アクリル樹脂フィルムと基材との積層体]

アクリル樹脂フィルムは、基材に積層することができる。例えば、印刷したアクリル樹脂フィルムを基材上に積層することにより、基材に意匠を付与することができる。

[0060] アクリル樹脂フィルムを積層する基材としては、各種樹脂成形品、木工製品及び金属成形品が挙げられる。

樹脂成形品のうち、アクリル樹脂フィルムと溶融接着可能な熱可塑性樹脂成形品を構成する樹脂としては、例えば、ABS樹脂、AS樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂あるいはこれらを主成分とする樹脂が挙げられる。

これらの中でも、接着性の点でABS樹脂、AS樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂あるいはこれらの樹脂を主成分とする樹脂が好ましい。尚、ポリオレフィン樹脂等の溶融接着が困難な基材樹脂であっても、接着層を用いることでアクリル樹脂フィルムと基材とを接着させることは可能である。

[0061] 厚さが薄く2次元形状の基材にアクリル樹脂フィルムを積層する場合、熱融着できる基材に対しては熱ラミネーション等の公知の方法により貼り合わせることもできる。また、熱融着しない基材に対しては、接着剤を用いたり、アクリル樹脂フィルムの片面を粘着加工したりする等して貼り合わせるこ

とができる。

- [0062] 3次元形状の基材にアクリル樹脂フィルムを積層する場合、予め形状加工したアクリル樹脂フィルムを射出成形用金型に挿入するインサート成形法、金型内で真空成形後、射出成形を行うインモールド成形法等の公知の成形方法により貼り合わせることができる。

これらの中でも、インモールド成形法が好ましい。インモールド成形法では、アクリル樹脂フィルムを真空成形により、三次元形状に成形した後、その成形品の中に、射出成形により基材樹脂を流し込み一体化させるので、表層にアクリル樹脂フィルムを有するアクリル積層成形品を容易に得ることができる。また、フィルムの成形と射出成形とを一工程で行えるので、作業性、経済性に優れている。

- [0063] インモールド成形法における加熱温度は、アクリル樹脂フィルムが軟化する温度以上であり、70～170℃が好ましい。加熱温度が70℃以上であれば、成形が容易になり、170℃以下であれば、表面外観が良好になり、離型性が良好になる。

- [0064] このようなアクリル樹脂フィルムは、外観、耐候性、透明性、印刷性、耐水白化性等に優れているので、例えば車両等の改竄防止ラベル、ステッカー等のマーキングフィルム、太陽電池カバー材用バックシート、キャンピングカーエアコン等の筐体、畜産向け白波板、反射シート、インクジェット印刷用フィルム、ディスプレイ、浴室、台所等の水周り部材及び外壁材、サイディング材等の外装建材部品等に好適に使用できるため工業的利用価値が極めて高い。

実施例

- [0065] 以下、実施例により本発明を説明する。

ここで、実施例及び比較例中の「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を表す。

また、調製例中の略号は以下のとおりである。

MMA：メチルメタクリレート

BA : ブチルアクリレート

ST : スチレン

AMA : アリルメタクリレート

BDMA : 1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート

tBH : t-ブチルヒドロパーオキシド

CHP : クメンヒドロパーオキシド

nOM : n-オクチルメルカプタン

[0066] また、実施例及び比較例において、調製したゴム含有重合体（G）及びアクリル樹脂（A）の評価、アクリル樹脂フィルムの諸物性の測定は、以下の試験法により実施した。

[0067] 1) ゴム含有重合体（G）の質量平均粒子径：

乳化重合にて得られたゴム含有重合体（G）のポリマーラテックスを大塚電子（株）製の光散乱光度計DLS-700を用い、動的光散乱法で測定し求めた。

[0068] 2) アクリル樹脂（A）の質量平均分子量：

アクリル樹脂（A）中のアセトン可溶分についてゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により以下の方法〔1〕～〔3〕によって測定し求めた。

〔1〕アクリル樹脂（A）1gをアセトン50gに溶解させ、70℃で4時間還流させてアセトン可溶分を得る。

〔2〕得られた抽出液を、CRG SERIES（（株）日立製作所製）を用いて、4℃において14000rpmで30分間遠心分離を行う。

〔3〕アセトン不溶分をデカンテーションで取り除き、真空乾燥機にて50℃で、24時間乾燥させて得られたアセトン可溶分について、以下の条件でGPC測定を行い、標準ポリスチレンによる検量線から質量平均分子量を求める。

装置：東ソー（株）製「HLC8220」

カラム：東ソー（株）製「TSKgel SuperMulti pore HZ-H」（内径4.6mm×長さ15cm×2本、排除限界 4×10^7 （

推定))

溶離液：テトラヒドロフラン (THF)

溶離液流量：0.35 ml / 分

測定温度：40℃

試料注入量：10 μl (試料濃度0.1%)

[0069] 3) アクリル樹脂 (A) のゲル含有率：

アクリル樹脂 (A) のゲル含有率は、以下の方法 [1] ~ [3] により測定した。

[1] 約1gに秤量したアクリル樹脂 (A) をアセトン50gに溶解させ、65℃で4時間還流させてアセトン不溶分を得る。

[2] 得られた抽出液を、CRG SERIES (株) 日立製作所製) を用いて、4℃において14000rpmで30分間遠心分離を行う。

[3] デカンテーションで分離したアセトン不溶分を真空乾燥機にて50℃で24時間乾燥させて、乾燥したアセトン不溶分 (g) の重量を求め、下記の式で算出する。

ゲル含有率 (%) = {乾燥したアセトン不溶分 (g) / アセトン溶解前の質量 (g)} × 100

[0070] 4) アクリル樹脂 (A) の溶融粘度：

アクリル樹脂 (A) の溶融粘度はROSE AND 製ツインキャピラリーレオメーターを用いて測定した。

[0071] 5) アクリル樹脂 (A) の流動性：

アクリル樹脂 (A) の流動性 (MFR) は、ASTM D-1238に従い、温度230℃、荷重5.0kgの条件下で測定した。

[0072] 6) アクリル樹脂フィルムの破断伸度 A：

ISO 527に準拠した引張試験において、測定温度23℃、試験片の厚さ0.05~0.1mm、試験片の幅1.5mm、チャック間距離50mm、引張速度50mm / 分で測定した。

[0073] 7) アクリル樹脂フィルムの破断伸度 B：

ISO 527 に準拠した引張試験において、測定温度 23℃、試験片の厚さ 0.05～0.1 mm、試験片の幅 1.5 mm、チャック間距離 50 mm、引張速度 200 mm/分で測定した。

[0074] 8) アクリル樹脂フィルムの引裂き強度の試験力：

ISO 34-1 : 2004 に規定する方法で測定した。

[0075] 9) アクリル樹脂フィルムの全光線透過率：

JIS K 7361-1 に準拠して測定した。

[0076] (調製例 1)

ゴム含有重合体 (I) の製造

調製例 1 では、ゴム含有重合体 (G) に相当するゴム含有重合体 (I) を製造した。

攪拌機を備えた容器内に脱イオン水 10.8 部を仕込んだ後、MMA 0.3 部、BA 4.5 部、BDMA 0.2 部、AMA 0.05 部及びCHPO.025 部からなる混合物 (単量体成分 (a)) を容器内に投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、攪拌しながら、乳化剤 (東邦化学工業 (株) 製、商品名「フォスファノール RS 610 NA」) 1.1 部を容器内に投入し、攪拌を 20 分間継続し、「乳化液 1」を調製した。

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水 174.7 部を投入し、75℃ に昇温した。更に、脱イオン水 2.0 部に硫酸第一鉄 0.0001 部及び EDTA 0.0003 部を加えた混合物を調製し、この混合物を重合容器内に投入した。続いて、脱イオン水 0.8 部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.20 部を添加して調製した溶液を重合容器内に一度に投入した。次いで、窒素雰囲気下で攪拌しながら、乳化液 1 を 8 分間にわたって重合容器内に滴下した。その後、15 分間反応を継続させ、ゴム重合体 (弾性重合体とも称す) (I-a1) の重合を完了した。

[0077] 続いて、MMA 1.5 部、BA 22.5 部、BDMA 1.0 部、AMA 0.25 部及びCHPO.016 部からなる混合物を、90 分間にわたって重合容器内に滴下した。その後、60 分間反応を継続させ、弾性重合体 (I-

a 2) を生成した。このようにして弾性重合体 (I-a 1) 及び弾性重合体 (I-a 2) を含む弾性重合体 (I-A) を得た。

尚、弾性重合体 (I-a 1) 用及び弾性重合体 (I-a 2) 用の各混合物を、それぞれ別個に、上述の方法と同条件で重合した場合、弾性重合体 (I-a 1)、弾性重合体 (I-a 2) の T_g は共に -48°C であった。

[0078] 続いて、MMA 6 部、BA 4 部及びAMA 0.075 部及びCHPO.0125 部からなる混合物を、45 分間にわたって重合容器内に滴下した。その後、60 分間反応を継続させ、中間重合体 (I-C) を形成した。なお、中間重合体 (I-C) 用の混合物を、別個に、前記と同条件で重合した場合、中間重合体 (I-C) の T_g は 20°C であった。

[0079] 続いて、MMA 55.2 部及びBA 4.8 部、nOM 0.22 部及びtBH 0.075 部からなる混合物 (単量体成分 (b)) を、140 分間にわたって重合容器内に滴下した。その後、60 分間反応を継続させ、硬質重合体 (I-B) を形成して、ゴム含有重合体 (I) の重合体ラテックスを得た。重合後測定した質量平均粒子径は、 $0.12\ \mu\text{m}$ であった。

[0080] 得られたゴム含有重合体 (I) の重合体ラテックスを、濾材にSUS製のメッシュ (平均目開き: $54\ \mu\text{m}$) を取り付けした振動型濾過装置を用い、濾過した。その後、酢酸カルシウム 3.0 部を含む水溶液中で塩析させ、水洗し、重合体を回収した。その後、乾燥し、粉体状のゴム含有重合体 (I) を得た。

[0081] アクリル樹脂 (A 1) となるゴム含有重合体 (I) の質量平均分子量は 54000 であり、ゲル含有率は 57% であった。

230°C 、 $1.50 \times 10^2\ \text{s}^{-1}$ の剪断速度における溶融粘度は $1000\ \text{Pa} \cdot \text{s}$ であった。MFR は、 230°C 、荷重 5 kg での値が $2.3\ \text{g}/10\ \text{分}$ であった。

[0082] (調製例 2)

ゴム含有重合体 (I I) の製造

調製例 2 では、ゴム含有重合体 (G) に相当するゴム含有重合体 (I I)

を製造した。

冷却器付き重合容器内に脱イオン水 188.2 部を投入し、75℃に昇温した。更に、脱イオン水 2.0 部に硫酸第一鉄 0.0001 部及び EDTA 0.0003 部を加えた混合物を調製し、この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら重合容器内に投入した。続いて、脱イオン水 0.8 部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.20 部を添加して調製した溶液を重合容器内に一度に投入した。次いで、MMA 2.3 部、BA 2.13 部、STO.37 部、BDMA 0.2 部、CHPO.01 部及び乳化剤（東邦化学工業（株）製、商品名「フォスファノール RS610NA」）1.3 部からなる混合物を 8 分間にわたって重合容器内に滴下した。その後、15 分間反応を継続させ、第一重合体（I-I-a1）の重合を完了した。なお、得られた第一重合体（I-I-a1）の T_g は 13.2℃であった。

[0083] 続いて、BA 24.54 部、ST 4.26 部、BDMA 1.2 部、AMA 0.225 部及び CHPO.03 部からなる混合物を、90 分間にわたって重合容器内に滴下した。その後、60 分間反応を継続させ、弾性重合体（I-I-a2）を生成した。尚、弾性重合体（I-I-a2）用の混合物を別個に上述の方法と同条件で重合した場合、得られた弾性重合体（I-I-a2）の T_g は -39.8℃であった。

[0084] 続いて、MMA 6 部、BA 3.28 部、STO.72 部、AMA 0.15 部及び CHPO.02 部からなる混合物を、30 分間にわたって重合容器内に滴下した。その後、60 分間反応を継続させ、中間重合体（I-I-C）を形成した。尚、中間重合体（I-I-C）用の混合物を、別個に、前記と同条件で重合した場合、中間重合体（I-I-C）の T_g は 13.2℃であった。

[0085] 続いて、MMA 52.25 部、BA 2.26 部、STO.49 部、nOM 0.193 部及び tBHO.055 部からなる混合物を、130 分間にわたって重合容器内に滴下した。その後、60 分間反応を継続させ、硬質重合体（I-I-B）を形成して、ゴム含有重合体（I-I）の重合体ラテックスを得た。重合後測定した質量平均粒子径は、0.1 μm であった。

得られたゴム含有重合体（１１）の重合体ラテックスを、濾材にＳＵＳ製のメッシュ（平均目開き： $54\mu\text{m}$ ）を取り付けた振動型濾過装置を用い、濾過した。その後、酢酸カルシウム４．０部を含む水溶液中で塩析させ、水洗し、重合体を回収した。その後、乾燥し、粉体状のゴム含有重合体（１１）を得た。

[0086] ゴム含有重合体（１１）の質量平均分子量は５８０００であり、ゲル含有率は７０％であった。

ゴム含有重合体（１１）６０部、熱可塑性重合体としてダイナールＢＲ－７５（三菱レイヨン（株）製（現三菱ケミカル（株））、還元粘度 $0.0571/\text{g}$ ）４０部をブレンドして得られたアクリル樹脂（Ａ２）のゲル含有率は４２％であった。

230°C 、 $1.50\times 10^2\text{sec}^{-1}$ の剪断速度における溶融粘度は $330\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。ＭＦＲは、 230°C 、荷重 5kg での値が $3.5\text{g}/10$ 分であった。

[0087] [実施例１～４、比較例１、２]

アクリル樹脂（Ａ１）として、調製例１で得られたゴム含有重合体（１）１００部に、白色顔料として大日精化工業（株）製「ＤＹＭＩＣ ＭＢＲ ０７０（商品名、質量平均粒子径：約 250nm 、白色顔料純分：７０％）」、紫外線吸収剤として（株）ＡＤＥＫＡ製「アデカスタブＬＡ－３１ＲＧ（商品名）」、ＨＡＬＳ（ヒンダードアミン系光安定剤）として（株）ＡＤＥＫＡ製「アデカスタブＬＡ－５７（商品名）」、抗酸化剤としてＢＡＳＦ製「イルガノックス１０７６（商品名）」及び着色剤を表１に示す配合量で添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、得られた混合物を二軸押出機（東芝機械製のＴＥＭ３５）で押し出し切断してペレット化した。

上記の方法で製造したペレットを 80°C で一昼夜乾燥し、 500mm 幅のＴダイを取り付けた $40\text{mm}\phi$ のノンベントスクリュウ型押出機（ $L/D=26$ ）を用いてシリンダー温度 $200\sim 240^{\circ}\text{C}$ 、Ｔダイ温度 250°C 、冷却ロール温度 80°C で表１に示す厚さのアクリル樹脂フィルムに製膜した。

得られたアクリル樹脂フィルムの破断伸度、引裂き強度の試験力及び全光線透過率を表 1 に示す。

[0088] [実施例 5]

アクリル樹脂 (A 2) として、調製例 2 で得られたゴム含有重合体 (I I) を 60 部、熱可塑性重合体としてダイナール BR-75 (三菱レイヨン (株) 製 (現三菱ケミカル (株)))、還元粘度 0.057 L/g) 40 部としたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でアクリル樹脂フィルムを得た。

得られたアクリル樹脂フィルムの破断伸度、引裂き強度の試験力及び全光線透過率を表 1 に示す。

[0089] 結果は、表 1 に示されるとおりであった。

[0090] [表 1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
配合 [部]	ゴム含有重合体 (I)	100	100	100	100	—	100	100
	ゴム含有重合体 (II)	—	—	—	—	60	—	—
	熱可塑性重合体	—	—	—	—	40	—	—
	白色顔料	25	13	13	30	25	35	8
	LA-31RG	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	LA-57G	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	イルガノックス 1076	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評価	膜厚	[μm]	70	70	50	70	70	70
	破断伸度 A	[%]	153	128	134	133	117	109
	破断伸度 B	[%]	146	94	124	120	41	114
	B/A	—	0.95	0.73	0.92	0.90	0.35	1.04
	引裂き強度の試験力	[N/mm]	47.7	67.7	53.1	60.0	35.5	52.2
	全光線透過率	[%]	13	20	25	11	14	10

[0091] 実施例及び比較例より、次のことが明らかとなった。

実施例 1～5 におけるアクリル樹脂フィルムは、隠蔽性及び取扱性を満足するため工業的利用価値が高い。

一方、比較例 1 のアクリル樹脂フィルムは、隠蔽性は満足するものの破断伸度が小さく取扱性に劣るものである。また、比較例 2 のアクリル樹脂フィルムは、透過率が高いため隠蔽性の点で劣る。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明のアクリル樹脂フィルムは隠蔽性、取扱性を満足するため、改竄防止用のラベルやメディア原反用のフィルムとして用いられるため、工業的利用価値が極めて高いものである。

請求の範囲

- [請求項1] ゴム含有重合体を含むアクリル樹脂（A）及び白色顔料を含有するアクリル樹脂フィルムであって、
- 下記方法（I）で測定した破断伸度Aが110%以上であり、
- ISO 13468-1に準拠して測定した全光線透過率が25%以下である、アクリル樹脂フィルム；
- 方法（I）：ISO 527に準拠した引張試験において、測定温度23℃、試験片の厚さ0.05～0.1mm、試験片の幅1.5mm、チャック間距離50mm、引張速度50mm/分で破断伸度を測定する方法。
- [請求項2] 下記方法（II）で測定した破断伸度Bと前記破断伸度Aとの比（ B/A ）が0.7以上である、請求項1に記載のアクリル樹脂フィルム；
- 方法（II）：ISO 527に準拠した引張試験において、測定温度23℃、試験片の厚さ0.05～0.1mm、試験片の幅1.5mm、チャック間距離50mm、引張速度200mm/分で破断伸度を測定する方法。
- [請求項3] ISO 34-1：2004に準拠して測定した引裂き強度が40～80N/mmである、請求項1又は2に記載のアクリル樹脂フィルム。
- [請求項4] ゴム含有重合体を含むアクリル樹脂（A）及び白色顔料を含有するアクリル樹脂フィルムであって、
- アクリル樹脂（A）100質量部に対して、白色顔料の含有量が8～23質量部である、アクリル樹脂フィルム。
- [請求項5] アクリル樹脂（A）100質量部に対して、白色顔料の含有量が8～23質量部である、請求項1～3のいずれか1項に記載のアクリル樹脂フィルム。
- [請求項6] アクリル樹脂（A）のゲル含有率が40～70質量%である、請求

項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のアクリル樹脂フィルム。

[請求項7] 白色顔料が酸化チタンである、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のアクリル樹脂フィルム。

[請求項8] 白色顔料の質量平均粒径が 200 ～ 300 nm である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のアクリル樹脂フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B32B1/00-43/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-331619 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 19 November 2002 (19.11.2002), claims; paragraphs [0018] to [0027], [0040] to [0041], [0043] to [0044], [0071] (Family: none)	1-8 1-8
X Y	JP 2010-159415 A (Rohm and Haas Co.), 22 July 2010 (22.07.2010), claims; paragraphs [0009] to [0019], [0034] to [0047], [0058] to [0062] & JP 2014-51681 A & US 2010/0175737 A1 claims; paragraphs [0008] to [0018], [0033] to [0072], [0078] to [0080] & EP 2210912 A1 & CN 101792565 A & KR 10-2010-0082717 A & TW 201030030 A & CN 103770417 A & ES 2547864 T	1-8 1-8

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 July 2017 (25.07.17)

Date of mailing of the international search report
08 August 2017 (08.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020589

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-013597 A (Lonseal Corp.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims; paragraphs [0019] to [0023], [0039], [0054] to [0055], [0065], [0067], [0081], [0085] (Family: none)	1-8 1-8
X A	JP 2006-143785 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 June 2006 (08.06.2006), claims; paragraphs [0013] to [0052], [0085] to [0087], [0102] (Family: none)	1-6, 8 7
Y	JP 11-080487 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 March 1999 (26.03.1999), claims; paragraphs [0035], [0051] to [0076], [0078] & US 6509097 B1 claims; column 7, line 56 to column 8, line 8; column 10, line 62 to column 16, line 13 & WO 1999/014272 A1 & EP 1022311 A1 & DE 69809788 D & DE 69809788 T & CN 1270612 A & KR 10-0472903 B1	1-8
Y	WO 2015/137309 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 September 2015 (17.09.2015), claims; paragraphs [0095], [0112], [0133] to [0138], [0195] & US 2017/0022334 A1 claims; paragraphs [0108], [0130], [0164] to [0169]; table 3 & EP 3135725 A1 & KR 10-2016-0125447 A & CN 106103584 A	1-8
Y A	WO 2012/124456 A1 (Kureha Corp.), 20 September 2012 (20.09.2012), claims; paragraphs [0048], [0049] (Family: none)	8 1-7
A	JP 2004-217773 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 August 2004 (05.08.2004), claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B32B1/00-43/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2002-331619 A（三菱樹脂株式会社）2002.11.19, 【特許請求の範囲】，【0018】-【0027】，【0040】-【0041】，【0043】-【0044】，【0071】（ファミリーなし）	1-8 1-8
X Y	JP 2010-159415 A（ローム アンド ハース カンパニー） 2010.07.22, 【特許請求の範囲】，【0009】-【0019】，【0034】-【0047】，【0058】-【0062】 & JP 2014-51681 A & US 2010/0175737 A1, Claims, [0008]-[0018], [0033]-[0072], [0078]-[0080] & EP 2210912 A1 & CN 101792565 A & KR 10-2010-0082717 A & TW 201030030 A & CN	1-8 1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.07.2017

国際調査報告の発送日

08.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

深谷 陽子

4 F

4516

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	103770417 A & ES 2547864 T	
X	JP 2010-013597 A (ロンシール工業株式会社) 2010.01.21, 【特許請求の範囲】, 【0019】-【0023】, 【0039】, 【0054】-【0055】, 【0065】, 【0067】, 【0081】, 【0085】 (ファミリーなし)	1-8
Y		1-8
X	JP 2006-143785 A (三菱レイヨン株式会社) 2006.06.08, 【特許請求の範囲】, 【0013】-【0052】, 【0085】-【0087】, 【0102】 (ファミリーなし)	1-6, 8
A		7
Y	JP 11-080487 A (三菱レイヨン株式会社) 1999.03.26, 【特許請求の範囲】, 【0035】, 【0051】-【0076】, 【0078】 & US 6509097 B1, Claims, Col.7;l.56-Col.8;l.8, Col.10;l.62-Col.16;l.13 & WO 1999/014272 A1 & EP 1022311 A1 & DE 69809788 D & DE 69809788 T & CN 1270612 A & KR 10-0472903 B1	1-8
Y	WO 2015/137309 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2015.09.17, 【特許請求の範囲】, 【0095】, 【0112】, 【0133】-【0138】, 【0195】 & US 2017/0022334 A1, Claims, [0108], [0130], [0164]-[0169], Table 3 & EP 3135725 A1 & KR 10-2016-0125447 A & CN 106103584 A	1-8
Y	WO 2012/124456 A1 (株式会社クレハ) 2012.09.20, 【特許請求の範囲】, 【0048】, 【0049】 (ファミリーなし)	8
A		1-7
A	JP 2004-217773 A (三菱レイヨン株式会社) 2004.08.05, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-8