

(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2004-331866

(P2004-331866A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08L 33/06</b>	C08L 33/06	4F100
<b>B32B 27/20</b>	B32B 27/20	Z 4J002
<b>B32B 27/30</b>	B32B 27/30	A 4J026
<b>C08F 265/06</b>	C08F 265/06	
<b>C08K 5/10</b>	C08K 5/10	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)		
(21) 出願番号	特願2003-131520 (P2003-131520)	(71) 出願人 000000941
(22) 出願日	平成15年5月9日 (2003.5.9)	鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
		(72) 発明者 西村 公秀 兵庫県加古川市別府町新野辺北町7-25
		(72) 発明者 和田 一仁 兵庫県加古川市加古川町北在家477-13
		Fターム(参考) 4F100 AB01B AK01B AK25A AK25H AP00B BA02 CA04A CA23A DE01A EH36A EJ05A JB16A JK07A JK14 4J002 BG042 BG051 BN122 GL00 4J026 AA45 BA27 BB04 DA04 DA07 DA16 DB04 DB08 DB16 FA03 GA09

(54) 【発明の名称】 低温加工特性および耐擦り傷性に優れる熱可塑性樹脂組成物

## (57) 【要約】

【課題】本発明は、金属、プラスチック、木材等に積層され、特にプラスチックにラミネートしてなる積層品が射出成形により製造され、低温加工特性、耐擦り傷性および表面性のバランスが改善されたフィルム、シート等を得るための樹脂組成物を提供する。

【解決手段】特定の組成を有するメタクリル系樹脂組成物に、特定の種類および量のエーテルエステル系可塑剤を配合することにより、低温加工特性、耐擦り傷性および表面性のバランスが改善されたフィルム、シート等を得るための樹脂組成物を得ることができる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

メタクリル系樹脂組成物 100 重量部に対して、エーテルエステル系可塑剤を 0.1 ~ 2.5 重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物であって、

メタクリル系樹脂組成物が、メタクリル酸エステル系重合体 (A) 95 ~ 50 重量部と、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) 5 ~ 50 重量部 ((A) と (B) を合わせて 100 重量部) からなり、

メタクリル酸エステル系重合体 (A) が、メタクリル酸アルキルエステル 50 ~ 100 重量%、アクリル酸アルキルエステル 0 ~ 50 重量% およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体 0 ~ 20 重量% からなる単量体混合物を重合することにより得られ、(B) アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子が、アクリル酸アルキルエステル 50 ~ 100 重量%、メタクリル酸アルキルエステル 50 ~ 0 重量% およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体 0 ~ 20 重量% からなる単量体混合物 (b) と、該単量体混合物 (b) 100 重量部に対して、1 分子あたり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体 0.1 ~ 2.0 重量部を重合することにより得られ、さらに、メタクリル酸エステル系重合体 (A) をアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) の存在下において重合することにより得られることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

10

## 【請求項 2】

アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) が、アクリル酸アルキルエステル 50 ~ 100 重量%、メタクリル酸アルキルエステル 50 ~ 0 重量%、およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体 0 ~ 20 重量% からなる単量体混合物 (b-1) と、該単量体混合物 (b-1) 100 重量部に対して、1 分子あたり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体 0.1 ~ 2.0 重量部を重合してなる架橋重合体成分 (B-1) 15 ~ 80 重量% と、アクリル酸アルキルエステル 80 ~ 100 重量%、メタクリル酸アルキルエステル 20 ~ 0 重量%、およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体 0 ~ 20 重量% からなる単量体混合物 (b-2) と、該単量体混合物 (b-2) 100 重量部に対して、1 分子あたり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体 0.1 ~ 2.0 重量部を重合してなる架橋重合体成分 (B-2) 85 ~ 20 重量% とからなり、最初に (B-1) を重合した後、連続して (B-2) を重合することにより得られることを特徴とする請求項 1 記載の可塑性樹脂組成物。

20

30

## 【請求項 3】

架橋重合体成分 (B-1) が、アクリル酸アルキルエステル 50 ~ 80 重量%、メタクリル酸アルキルエステル 50 ~ 20 重量%、およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体 0 ~ 20 重量% からなる単量体混合物 (b-1) と、該単量体混合物 (b-1) 100 重量部に対して、1 分子あたり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体 0.1 ~ 2.0 重量部を重合することにより得られることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 4】

メタクリル系樹脂組成物のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度が 0.1 ~ 0.8 dl / gであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

40

## 【請求項 5】

アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) の重量平均粒子径が 300 ~ 3000 であり、アクリル酸エステル系重合体 (A) のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) へのグラフト効率が 40 ~ 200 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 6】

エーテルエステル系可塑剤の S P 値が 8.0 ~ 10.5 であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項 7】

エーテルエステル系可塑剤の分子量が 350 ~ 900 であることを特徴とする請求項 1 ~

50

6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなるフィルム。

【請求項9】

請求項8記載のフィルムを金属、プラスチックまたは木材にラミネートしてなる積層品。

【請求項10】

請求項9記載のプラスチックにラミネートしてなる積層品が、射出成形により製造されたものである積層品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、メタクリル系樹脂組成物およびそれを成形してなるフィルム、シート等に関する。さらに、そのフィルム、シート等をラミネートした積層品に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】

メタクリル系樹脂はプラスチックの中でも特に耐候性および透明性に優れ、種々の産業分野、例えばシートまたはフィルム状に成形し、金属、プラスチック、木材など種々の材料にラミネートして基材の劣化を防止する、美観を維持する分野等に広く用いられている。

【0003】

一方、塩ビ鋼板といわれるような鋼板に軟質塩化ビニルフィルムをラミネートしたものは塩化ビニルフィルムの光に対する耐久性等に心配があり、建築材等として使用されることが難しい状況である。

20

これらのことより、軟質塩化ビニルフィルムの代替として、メタクリル系樹脂のフィルムを鋼板にラミネートして使用しようとする試みがなされているが、ラミネートした鋼板を加工する際、特に低温高速下で折り曲げるとフィルムが応力白化したり割れが生じたりして使用できなかつた。これらの応力白化、割れを防止する目的で、低温での伸びのよいフィルムが試みられており、さらにメタクリル系樹脂を特定の組成とすることによりフィルムの耐ブロッキング性の改善が試みている（特許文献1参照）が、耐擦り傷性（表面硬度）および表面性とのバランスの点においてさらに改善の余地がある。

【0004】

30

【特許文献1】

特開2002-241445号公報

【0005】

【課題を解決するための手段】

このような状況に鑑み、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の組成を有するメタクリル系樹脂組成物に、エーテルエステル系可塑剤を添加することにより、金属等に積層され2次加工される際に低温で高速で折り曲げても応力白化、割れがなく（低温加工性に優れ）、かつ耐ブロッキング性が高く、耐擦り傷性（表面硬度）および表面性も高いフィルムを形成しうる樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】

40

すなわち、本発明は、

メタクリル系樹脂組成物100重量部に対して、エーテルエステル系可塑剤を0.1～25重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物であって、

メタクリル系樹脂組成物が、メタクリル酸エステル系重合体（A）95～50重量部と、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）5～50重量部（（A）と（B）を合わせて100重量部）からなり、

メタクリル酸エステル系重合体（A）が、メタクリル酸アルキルエステル50～100重量%、アクリル酸アルキルエステル0～50重量%およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体0～20重量%からなる単量体混合物を重合することにより得られ、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子（B）が、アクリル酸アルキルエステル50～100重

50

量%、メタクリル酸アルキルエステル50～100重量%およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体0～20重量%からなる単量体混合物(b)と、該単量体混合物(b)100重量部に対して、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体0.1～20重量部を重合することにより得られ、さらに、メタクリル酸エステル系重合体(A)をアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の存在下において重合することにより得られることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物(請求項1)、

アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)が、アクリル酸アルキルエステル50～100重量%、メタクリル酸アルキルエステル50～100重量%およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体0～20重量%からなる単量体混合物(b-1)と、該単量体混合物(b-1)100重量部に対して、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体0.1～20重量部を重合してなる架橋重合体成分(B-1)15～80重量%と、アクリル酸アルキルエステル80～100重量%、メタクリル酸アルキルエステル20～100重量%およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体0～20重量%からなる単量体混合物(b-2)と、該単量体混合物(b-2)100重量部に対して、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体0.1～20重量部を重合してなる架橋重合体成分(B-2)85～20重量%とからなり、最初に(B-1)を重合した後、連続して(B-2)を重合することにより得られることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物(請求項2)、

架橋重合体成分(B-1)が、アクリル酸アルキルエステル50～80重量%、メタクリル酸アルキルエステル50～20重量%およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体0～20重量%からなる単量体混合物(b-1)と、該単量体混合物(b-1)100重量部に対して、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体0.1～20重量部を重合することにより得られることを特徴とする請求項1または2記載の可塑性樹脂組成物(請求項3)、

メタクリル系樹脂組成物のメチルエチルケトン可溶分の還元粘度が0.1～0.8dl/gであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物(請求項4)、

メタクリル系樹脂組成物のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の重量平均粒子径が300～3000であり、アクリル酸エステル系重合体(A)のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)へのグラフト効率が40～200%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物(請求項5)、

エーテルエステル系可塑剤のSP値が8.0～10.5であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物(請求項6)、

エーテルエステル系可塑剤の分子量が350～900であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物(請求項7)、

請求項1～7のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなるフィルム(請求項8)、

請求項8記載のフィルムを金属、プラスチックまたは木材にラミネートしてなる積層品(請求項9)および

請求項9記載のプラスチックにラミネートしてなる積層品が、射出成形により製造されたものである積層品(請求項10)に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明において用いられるメタクリル酸エステル系重合体(A)は、メタクリル酸アルキルエステル50～100重量%、アクリル酸アルキルエステル0～50重量%を含む単量体混合物を重合させてなるものである。より好ましくは、メタクリル酸アルキルエステル60～100重量%、アクリル酸アルキルエステル0～40重量%である。アクリル酸アルキルエステルが50重量%を超えると、得られるフィルムの耐ブロッキング性、耐熱性および耐擦り傷性(表面硬度)が低下する傾向がある。

【0008】

10

20

30

40

50

メタクリル酸エステル系重合体 (A) を構成するメタクリル酸アルキルエステルは、重合反応性やコストの点からアルキル基の炭素数が 1 ~ 12 であるものが好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。その具体例としては、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 t - ブチル等があげられ、これらの単量体は単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。

【0009】

これらと共重合されうるアクリル酸アルキルエステルは、重合反応性やコストの点からアルキル基の炭素数が 1 ~ 12 であるものが好ましく、直鎖状でも分岐状でもよい。その具体例としては、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 t - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸 n - オクチル等があげられ、これらの単量体は単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。

10

【0010】

これらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体としては、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル、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、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、スチレン、ビニルトルエン、  
- メチルスチレン等の芳香族ビニル誘導体、塩化ビニリデン、弗化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カルシウム等のアクリル酸およびその塩、アクリル酸 - ヒドロキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸グリシジル、アクリルアミド、N - メチロ - ルアクリルアミド等のアクリル酸アルキルエステル誘導体、メタクリル酸、メアクリル酸ナトリウム、メタアクリル酸カルシウム等のメタクリル酸およびその塩、メタクリルアミド、メタクリル酸 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸アルキルエステル誘導体等があげられ、これらの単量体は単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。

20

【0011】

本発明において用いられるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) は、アクリル酸アルキルエステル 50 ~ 100 重量%、メタクリル酸アルキルエステル 50 ~ 0 重量%およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体 0 ~ 20 重量%からなる単量体混合物 (b) と、該単量体混合物 (b) 100 重量部に対して、1 分子あたり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体 0.1 ~ 20 重量部を共重合させてなるものである。より好ましくは、アクリル酸アルキルエステル 60 ~ 100 重量%、メタクリル酸アルキルエステル 40 ~ 0 重量%およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体 0 ~ 20 重量%からなる単量体混合物 (b) と、該単量体混合物 (b) 100 重量部に対して、1 分子あたり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体 0.1 ~ 20 重量部を共重合させてなるものである。メタクリル酸アルキルエステルが 50 重量%を超えると、フィルムの低温加工性が低下する傾向がある。

30

【0012】

本発明において用いられるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 (B) の架橋重合体成分 (B - 1) は、アクリル酸アルキルエステル 50 ~ 100 重量%、メタクリル酸アルキルエステル 50 ~ 0 重量%およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体 0 ~ 20 重量%からなる単量体混合物 (b - 1) と、該単量体混合物 (b - 1) 100 重量部に対して、1 分子あたり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体 0.1 ~ 20 重量部を共重合させてなるものである。より好ましくは、アクリル酸アルキルエステル 60 ~ 100 重量%、メタクリル酸アルキルエステル 40 ~ 0 重量%およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体 0 ~ 20 重量%からなる単量体混合物 (b - 1) と、該単量体混合物 (b - 1) 100 重量部に対して、1 分子あたり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体 0.1 ~ 20 重量部を共重合させてなるものである。メタクリル酸アルキルエステルが 50 重量%を超えると、フィルムの低温加工性が低下する傾向がある。

40

50

## 【0013】

本発明において用いられるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の架橋重合体成分(B-2)は、アクリル酸アルキルエステル80~100重量%、メタクリル酸アルキルエステル20~0重量%、およびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体0~20重量%からなる単量体混合物(b-2)と、該単量体混合物(b-2)100重量部に対して、1分子あたり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体0.1~20重量部を共重合させてなるものである。メタクリル酸アルキルエステルが20重量%を超えると、フィルムの低温加工性が低下する傾向がある。

## 【0014】

本発明において用いられるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)には、1分子あたり2個以上の非共役な反応性二重結合を有する多官能性単量体が共重合される。該多官能性単量体が共重合されているため、得られる重合体が架橋重合体となるとともに、未反応の反応性官能基(二重結合)がグラフト交叉点となり、メタクリル酸エステル系共重合体(A)の一定割合がグラフトし、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)が樹脂成分中に不連続かつ均一に分散する。

10

## 【0015】

本発明において用いられる多官能性単量体としては、アリルメタクリレ-ト、アリルアクリレ-ト、トリアリルシアヌレ-ト、トリアリルイソシアヌレ-ト、ジアリルフタレ-ト、ジアリルマレ-ト、ジビニルアジベ-ト、ジビニルベンゼンエチレングリコ-ルジメタクリレ-ト、ジビニルベンゼンエチレングリコ-ルジアクリレ-ト、ジエチレングリコ-ルジメタクリレ-ト、ジエチレングリコ-ルジアクリレ-ト、トリエチレングリコ-ルジメタクリレ-ト、トリエチレングリコ-ルジアクリレ-ト、トリメチロ-ルプロパントリメタクリレ-ト、トリメチロ-ルプロパントリアクリレ-ト、テトラメチロ-ルメタンテトラメタクリレ-ト、テトラメチロ-ルメタンテトラアクリレ-ト、ジプロピレングリコ-ルジメタクリレ-トおよびジプロピレングリコ-ルジアクリレ-ト等があげられ、これらは1種または2種以上が併用されてもよい。

20

## 【0016】

本発明における多官能性単量体の共重合割合は、単量体混合物(b)、(b-1)および(b-2)のそれぞれ100重量部に対して0.1~20重量部が好ましく、より好ましくは0.5~5重量部であり、さらに好ましくは1.0~3.5重量部である。前記多官能性単量体の共重合割合が0.1重量部未満では、得られるフィルムの耐熱性、耐ブロッキング性、耐溶剤性および低温加工性(耐応力白化性)が低下する傾向がある。20重量部を超えると、フィルムの伸びが低下したり、成形性が悪化する傾向がある。

30

## 【0017】

アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)、(B-1)および(B-2)で用いられるアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルおよびこれらと共重合可能なエチレン系不飽和単量体の具体例は、前記メタクリル酸エステル系重合体(A)に使用したものがあげられる。

## 【0018】

アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)を生成させるにあたり、最初に(B-1)を重合した後、連続して(B-2)を重合する。最初に(B-2)を重合すると、フィルムの伸びおよび成形性が低下する傾向がある。

40

## 【0019】

本発明におけるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)中の(B-1)の割合は、全体を100重量%として、15~80重量%が好ましく、より好ましいは、25~50重量%である。15重量%未満ではフィルムの耐擦り傷性(表面硬度)が低下する傾向がある。80重量%を超えると、フィルムの低温加工性が低下する傾向がある。

## 【0020】

本発明において用いられるアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の重量平均粒子径は、300~3000が好ましく、より好ましくは、600~1500である。重量

50

平均粒子径が300未満ではフィルムの伸びおよび耐衝撃性が低下する傾向があり、3000を超えると低温加工性が低下する（応力白化が悪化する）傾向がある。

【0021】

さらに、平均粒子径が300～800のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子と平均粒子径が1000～4000のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子を混合し、その相加平均を300～3000の範囲にすることも可能である。

【0022】

本発明において用いられるメタクリル系樹脂組成物におけるメタクリル酸エステル系重合体(A)およびアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の割合は、所望される特性により決めることができるが、メタクリル酸エステル系重合体(A)95～50重量部およびアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)50～5重量部が好ましく、より好ましくはメタクリル酸エステル系重合体(A)85～60重量部およびアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)40～15重量部である((A)と(B)を合わせて100重量部)。メタクリル酸エステル系重合体(A)が95重量部を超えると、フィルムの低温加工性が低下する傾向があり、50重量部未満ではフィルムの耐ブロッキング性、耐熱性および耐擦り傷性(表面硬度)が低下する傾向がある。

10

【0023】

本発明において用いられるメタクリル酸エステル系重合体(A)のアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)へのグラフト率は40～200%が好ましく、より好ましくは70～150%である。グラフト率が40%未満では、フィルムの低温加工性が低下したり、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)が樹脂成分中に不連続かつ均一に分散せず、フィルム表面が不均一になる傾向がある。グラフト率が200%を超えると成形性が悪化する傾向がある。

20

【0024】

本発明において用いられるメタクリル系樹脂組成物のメチルエチルケトン可溶分の、N、N-ジメチルホルムアミド溶液溶媒を用いて30で測定した還元粘度は、0.1～0.8dl/gの範囲が好ましい。還元粘度が0.1dl/g未満ではフィルムの伸びや耐薬品や耐溶剤性が低下する傾向があり、0.8dl/gを超えると成形性が悪化する傾向がある。

30

【0025】

本発明において用いられるメタクリル系樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、公知の乳化重合法、乳化-懸濁重合法、懸濁重合法、塊状重合法が適用可能であるが、乳化重合法が特に好ましい。

【0026】

アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の重合における開始剤としては、公知の有機系過酸化物、無機系過酸化物、アゾ化合物などの開始剤を使用することができる。具体的には例えば、t-ブチルヒドロパ-オキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパ-オキシド、スクシン酸パ-オキシド、パ-オキシマレイン酸t-ブチルエステル、クメンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物や、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の無機過酸化物、さらにアゾビスイソブチロニトリル等の油溶性開始剤も使用される。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの開始剤は亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート、アスコルビン酸、ヒドロキシアセトン酸、硫酸第一鉄、硫酸第一鉄とエチレンジアミン四酢酸2ナトリウムの錯体などの還元剤と組み合わせた通常のレドックス型開始剤として使用してもよい。

40

【0027】

前記有機系過酸化物は、重合系にそのまま添加する方法、単量体に混合して添加する方法、乳化剤水溶液に分散させて添加する方法など、公知の添加法で添加することができるが、透明性の点から、単量体に混合して添加する方法あるいは乳化剤水溶液に分散させて添加する方法が好ましい。

50

## 【0028】

また、前記有機系過酸化物は、重合安定性、粒子径制御の点から、2価の鉄塩等の無機系還元剤および/またはホルムアルデヒドスルホキシル酸ソ-ダ、還元糖、アスコルビン酸等の有機系還元剤と組み合わせたレドックス系開始剤として使用するのが好ましい。

## 【0029】

前記乳化重合に使用される界面活性剤にも特に限定はなく、通常の乳化重合用界面活性剤であれば使用することができる。具体的には、例えばアルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の陰イオン性界面活性剤や、アルキルフェノ-ル類、脂肪族アルコ-ル類とプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとの反応生成物等の非イオン性界面活性剤等があげられる。これらの界面活性剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。さらに必要であれば、アルキルアミン塩等の陽イオン性界面活性剤を使用してもよい。

10

## 【0030】

このような共重合により得られる重合体ラテックスから通常の凝固と洗浄により、またはスプレ-乾燥、凍結乾燥などの処理により、樹脂組成物が分離、回収される。

## 【0031】

本発明において用いられる可塑剤は、エーテルエステル系可塑剤である。エーテルエステル系以外の可塑剤を用いると、樹脂組成物との相溶性が低下しフィルムの低温加工性が低下する傾向がある。

20

## 【0032】

本発明におけるエーテルエステル系可塑剤の配合量は、メタクリル系樹脂組成物100重量部に対して0.1~25重量部が好ましく、より好ましくは2~20重量部であり、さらに好ましくは5~15重量部である。エーテルエステル系可塑剤の配合量が0.1重量部未満では、フィルムの低温加工性が低下する傾向があり、25重量部を超えるとフィルムの耐擦り傷性(表面硬度)が低下する傾向がある。

## 【0033】

本発明において用いられるエーテルエステル系可塑剤は、SP値(K.L.Hoy, J. Paint Technol., 42, 76(1970)に記載の計算式に従って計算された値)が8.0~10.5の範囲が好ましく、より好ましくは9.0~10.0である。SP値がこの範囲外であると、得られるフィルムの低温加工性および表面性が低下する傾向がある。

30

## 【0034】

さらに、エーテルエステル系可塑剤の分子量は350~900の範囲が好ましい。分子量がこの範囲外であると、得られるフィルムの低温加工性および表面性が低下する傾向がある。

## 【0035】

本発明において用いられるエーテルエステル系可塑剤は、公知のものを使用することができるが、中でも特に以下のものが好ましい。「NRS-602」、「RS-700」、「RS-735」(以上、旭電化工業(株)製)が好ましい。エーテルエステル系可塑剤は、他のエーテルエステル系可塑剤やエーテルエステル系可塑剤以外の可塑剤の1種以上と併用することも可能である。

40

## 【0036】

本発明のメタクリル系樹脂組成物は、特にフィルムとして有用であり、例えば通常の溶融押出法であるインフレーション法やTダイ押出法あるいはカレンダー法、溶液キャスト法等により良好に加工される。フィルムの厚みは5~500 $\mu\text{m}$ が適当であり、10~300 $\mu\text{m}$ が好ましい。

## 【0037】

必要によりフィルムにエンボス加工して加飾することも可能である。

## 【0038】

50



本発明のメタクリル系樹脂組成物には、着色のために無機系顔料または有機系染料を、熱や光に対する安定性を更に向上させるために抗酸化剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤を、また、抗菌・脱臭剤、滑剤等を、単独または2種以上組み合わせる添加してもよい。

【0039】

また、必要に応じ、メタクリル系樹脂（ポリメタクリル酸メチル）、ポリ塩化ビニル、AS樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等を配合することも可能である。ブレンドの方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

【0040】

また、必要に応じ、公知の方法により成形フィルム表面の光沢を低減させることができる。例えば、無機充填剤または架橋性高分子粒子を混練する方法等で実施することができる。また、エンボス加工により光沢を低減させることも可能である。

10

【0041】

本発明のメタクリル系樹脂組成物より得られたフィルムは、金属、プラスチック、木材などにラミネートして用いることができる。ラミネートの方法としては、鋼板などの金属板に接着剤を塗布した後、すぐに金属板にフィルムを載せて乾燥させ貼り合わせるウエットラミネートや、ドライラミネート、エキストル-ジョンラミネート、ホットメルトラミネートなどがあげられる。

【0042】

プラスチック部品にフィルムをラミネートする方法としては、フィルムを金型内に配置しておき、射出成形にて樹脂を充填するフィルムインサート成形、ラミネートインジェクションプレス成形や、フィルムを予備成形した後金型内に配置し射出成形にて樹脂を充填するフィルムインモールド成形などがあげられる。

20

【0043】

ラミネート積層品は、ドア鋼板、自動車外装材、日用雑貨品、窓枠などの建材、壁紙、塗装代替用途、家具や電気機器のハウジング、ファクシミリなどのOA機器のハウジングなどとして用いることができる。

【0044】

【実施例】

以下、実施例を示すが本発明を限定するものではない。なお、特に断りがない場合、実施例および比較例の「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を表す。略号はそれぞれ下記の物質を表す。

30

B A : アクリル酸ブチル

M M A : メタクリル酸メチル

A I M A : メタクリル酸アリル

なお、実施例および比較例中の測定および評価は、次の条件および方法により行った。

【0045】

(1) アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の平均粒子径

実施例1に記載した条件により作製したアクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)ラテックスを固形分濃度0.02%に希釈したものを試料として、分光光度計(HITACHI製、Spectrophotometer U-2000)を用いて546nmの波長での光線透過率より求めた。

40

【0046】

(2) グラフト効率、グラフト率

実施例1に記載した条件により作製したメタクリル系樹脂組成物をメチルエチルケトンに溶解させ、不溶分と可溶分とを分離し、不溶分を架橋弾性体とグラフト分の総和として次式により算出した。

グラフト率(%)

= { (不溶分の重量 - アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)の重量) /

50

アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 ( B ) の重量 } × 100

グラフト効率 ( % )

= { ( 不溶分の重量 - アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子 ( B ) の重量 ) /  
単量体混合物 ( A ) の重量 } × 100。

【 0047】

( 3 ) 還元粘度

実施例 1 に記載した条件により作製したメタクリル系樹脂組成物をメチルエチルケトンに溶解させ、不溶分と可溶分とを分離し、メチルエチルケトン可溶分を、濃度 0.3 g / d l の N, N - ジメチルホルムアミド溶液として、30 にてウベロ - デ型粘度計で溶液粘度を測定して算出した ( 単位 : d l / g )。

10

【 0048】

( 4 ) フィルムの表面性

実施例 1 に記載した条件により T ダイ式押出機を用いて作製した 1 m × 1 m のフィルム ( 100 μ m 厚み ) の表面を観察し、下記のフィッシュアイ、ダイラインおよびヤケに対する合格基準に対する評価結果から、判定した。

フィッシュアイの合格基準は 1000 個以下であり、著しいとは 1 万個以上の場合である。

ダイラインの合格基準は 10 c m 未満のものが 5 ヶ所以下であり、著しいとは 1 m 以上のものがある場合である。

ヤケの合格基準はフィルムが変色しない、またはヤケ物が 5 ヶ所以下であり、著しいとは明らかにに  
20 変色がある、ヤケ物が 50 ヶ所以上ある場合である。

: 3 項目とも上記の合格基準を満たす。

: 1 項目でも上記の合格基準を満たさないものがある。

x : 2 項目以上が上記の合格基準を満たさない、または 1 項目でも上記の著しいとなるものがある。

【 0049】

( 5 ) フィルムのブロッキング性

実施例 1 に記載の条件により T ダイ式押出機を用いて作製した 2 枚のフィルム ( 5 c m × 5 c m × 200 μ m 厚 ) を重ね合わせ部が 5 c m × 5 c m となるよう重ね合わせて、重ね合わせ部上に 200 g / c m<sup>2</sup> の荷重をかけ、80 にて 24 時間放置後にフィルム同士  
30 が剥がれるかどうかをチェックした。

: 剥がれる

x : 剥がれない、またはフィルムが破れる。

【 0050】

( 6 ) カレンダー - 加工性

実施例 1 に記載の条件により作製した樹脂ペレットを 8 インチ 2 本口 - ルを用いて 180 で 5 分間混練し、口 - ル表面への過度の密着および剥離を評価した。

: 口 - ル表面に適度に密着し、剥離性が良好である。

x : 口 - ル表面に過度に密着し、剥離しにくい。

【 0051】

( 7 ) 引張伸び

実施例 1 に記載の条件により T ダイ式押出機を用いて作製したフィルム ( 100 μ m 厚み ) を J I S 1 号ダンベル形状に打ち抜き、J I S K - 1173 に準拠し、オ - トグラフ ( 島津製作所社製 A G - 2000 E ) を用いて、0 にて引張スピード 1000 m m / m i n でチャック間 ( 5 m m ) に対する伸び率を測定した。

【 0052】

( 8 ) 耐擦り傷性

その指標として、実施例 1 に記載の条件により T ダイ式押出機を用いて作製したフィルム ( 100 μ m 厚み ) の鉛筆硬度を測定した。鉛筆硬度は J I S S - 1005 に準拠して測定した。

40

50

## 【0053】

(9) 低温加工性(折り曲げ時の白化および割れ)

実施例1に記載の条件によりTダイ式押出機を用いて作製したフィルム(5cm×5cm×100μm厚み)を0.5mm厚さの鋼板に接着剤で貼合せたサンプルを、フィルム外側にして接着面の曲率半径が鋼板の厚みの1.5倍になるよう、0にて180度折り曲げて、観察した。

白化: ○ 白化が認められない

× 白化が認められる

割れ: ○ 割れが認められない

× 割れが認められる。

10

## 【0054】

(実施例1)

攪拌機付き8L重合装置に、以下の物質を仕込んだ。

脱イオン水	200部
ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム	0.25部
ソディウムホルムアルデヒドスルフォキシレ-ト	0.15部
エチレンジアミン四酢酸-2-ナトリウム	0.001部
硫酸第一鉄	

20

0.00025部

重合機内を窒素ガスで十分に置換し実質的に酸素のない状態とした後、内温を40にし、表1中の1に示した単量体混合物(B-1)を10部/時間の割合で連続的に添加し、添加終了後、さらに30分間重合を継続し重合を完了させた。重合転化率は98%であった。

続いて、表1中の1に示した単量体混合物(B-2)を10部/時間の割合で連続的に添加し、添加終了後、更に1時間重合を継続し、アクリル酸エステル系架橋弾性体粒子(B)を得た。重合転化率は99.5%であった。

その後、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム0.05部を仕込んだ後、内温を60にし、表1中の1に示した単量体混合物(A)を10部/時間の割合で連続的に添加し、さらに1時間重合を継続し、メタクリル系樹脂組成物を得た。重合転化率は99.0%であった。得られたラテックスを塩化カルシウムで塩析、凝固し、水洗、乾燥して樹脂粉末1を得た。

30

得られた樹脂粉末1 100重量部に対し、可塑剤NRS-602(旭電化工業(株)製、SP値9.2)を15重量部、滑剤としてLuwa×E(BASF社製)0.5重量部、および顔料としてカ-ボンブラック1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサ-で23にて5分間攪拌混合してコンパウンドとし、40ミリベント付き単軸押出機を用いてシリンダ温度を240に設定して熔融混練を行い、ペレット化した。さらに、Tダイ付き40ミリ押出機を用いてダイス温度240で成形し、厚み100μmのフィルムを得た。

40

このフィルムを用いて種々の特性を評価し、その結果を表2に示した。

## 【0055】

(実施例2~11、および比較例1~6)

実施例1と同様にして、表1に示した単量体混合物を仕込み、樹脂粉末を得た。表2に示した組成比の樹脂粉末混合物100重量部に対して、表2に示した種類および量の可塑剤(全グレードとも、旭電化工業(株)製)を配合して、実施例1と同様にフィルムを作製し、種々の特性を評価した。その結果を表2に示した。

## 【0056】

## 【表1】

		メタクリル系樹脂				
		①	②	③	④	⑤
メタクリル酸 エステル系 重合体	重量部	70	67	70	70	67
	BA (%)	20	33	10	10	36
	MMA (%)	80	67	90	90	64
アクリル酸 エステル系 架橋弾性体 粒子	重量部	10	5	30	30	10
	B-1	70	100	90	90	100
	BA (%)	30	-	10	10	-
	MMA (%)	1.2	1.2	1.2	3.0	1.0
	AIMA (%)	20	28	-	-	23
架橋弾性体(B)の平均粒子径 (A)	重量部	100	100	-	-	100
	B-2	-	-	-	-	-
	BA (%)	1.2	2	-	-	2.5
架橋弾性体(B)の平均粒子径 (A)		800	1400	800	800	800
(A)のグラフト率 (%)		110	105	95	100	110
(A)のグラフト効率 (%)		80	80	90	85	80
還元粘度 (dl/g)		0.45	0.38	0.41	0.34	0.38

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

		実施例										比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5
メタクリル系 樹脂 (phr)	①	100	80	60							70	70	80	80	80		
	②		20	40	100						30	30	20	20	20		
	③					100	100	100								100	
	④								100								100
	⑤									100							100
可塑剤	可塑剤種	エーテルエステル系															
	グレード名	NRS-602															
	SP値	9.2															
フィルム表面性	分子重	434															
	配合部数 (phr)	15	10	10	5	20	10	2	20	5	10	10					
	フィルム表面性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	フィルムブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	カレンダー加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	引張伸び (%)	120	115	120	120	110	105	100	100	110	115	120	20	40	50	10	130
	鉛筆硬度	B	B	2B	2B	B	B	B	2B	2B	2B	2B	F	2B	2B	H	4B
	低温折り曲げ時の白化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	○
	低温折り曲げ時の割れ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x	○

エーテルエステル: エーテルエステル系可塑剤  
 ASE: アルキルスルホン酸エステル系可塑剤  
 DOP: フタル酸系可塑剤

10

20

30

40

50

**【発明の効果】**

本発明の特定組成を有するメタクリル系樹脂組成物に対して特定の種類および量のエーテルエステル系可塑剤を配合した樹脂組成物のフィルムは、金属等に積層され2次加工される際、特に低温での応力白化、割れ等が発生することなく容易に加工でき、フィルム間のブロッキングも発生せず、かつ耐擦り傷性（表面硬度）および表面性に優れている。