

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4692553号  
(P4692553)

(45) 発行日 平成23年6月1日(2011.6.1)

(24) 登録日 平成23年3月4日(2011.3.4)

(51) Int.Cl. F 1  
**B 3 2 B 27/30 (2006.01)** B 3 2 B 27/30 A

請求項の数 18 (全 13 頁)

|              |                               |           |                          |
|--------------|-------------------------------|-----------|--------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2008-20888 (P2008-20888)    | (73) 特許権者 | 000002093                |
| (22) 出願日     | 平成20年1月31日(2008.1.31)         |           | 住友化学株式会社                 |
| (65) 公開番号    | 特開2008-207554 (P2008-207554A) |           | 東京都中央区新川二丁目27番1号         |
| (43) 公開日     | 平成20年9月11日(2008.9.11)         | (74) 代理人  | 100113000                |
| 審査請求日        | 平成20年2月8日(2008.2.8)           |           | 弁理士 中山 亨                 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2007-21188 (P2007-21188)    | (74) 代理人  | 100151909                |
| (32) 優先日     | 平成19年1月31日(2007.1.31)         |           | 弁理士 坂元 徹                 |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                       | (72) 発明者  | 小山 浩士                    |
|              |                               |           | 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 |
|              |                               | (72) 発明者  | 落合 伸介                    |
|              |                               |           | 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 |
|              |                               | 審査官       | 冢城 雅美                    |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂からなる基材層の少なくとも一方の面に、メチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる表面層が積層されてなる積層フィルムであって、成形品の表面を加飾する際、該表面層が加飾された成形品の最表面層に位置することを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】

メチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂が、メチルメタクリレート単位を1~30重量%、スチレン単位を70~99重量%有するものである請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項3】

前記表面層におけるメチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂/ポリカーボネート樹脂の重量比が1/20~20/1である請求項1又は2に記載の積層フィルム。

【請求項4】

前記表面層におけるメチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂の屈折率(1)とポリカーボネート樹脂の屈折率(2)との差(1-2)が-0.05~0.05である請求項1~3のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項5】

全体の厚さが20~500μmであり、前記基材層の厚さが全体の厚さの0.5倍以上であり、かつ前記表面層の厚さが1~100μmである請求項1~4のいずれかに記載の

積層フィルム。

【請求項 6】

熱可塑性樹脂がメタクリル樹脂である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項 7】

メタクリル樹脂が、メタクリル酸アルキルを 50 ~ 100 重量%、アクリル酸アルキルを 0 ~ 50 重量%、及びこれら以外の単量体を 0 ~ 49 重量%の割合で重合させてなる重合体である請求項 6 に記載の積層フィルム。

【請求項 8】

前記基材層がゴム粒子を含有するものである請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の積層フィルム。

10

【請求項 9】

ゴム粒子がアクリルゴム粒子である請求項 8 に記載の積層フィルム。

【請求項 10】

アクリルゴム粒子が、アクリル酸アルキルを 50 ~ 99.9 重量%、これ以外の単官能単量体を 0 ~ 49.9 重量%、及び多官能単量体を 0.1 ~ 10 重量%の割合で重合させてなる弾性重合体を含有する粒子である請求項 9 に記載の積層フィルム。

【請求項 11】

アクリルゴム粒子が、前記弾性重合体の層の外側に、メタクリル酸アルキルを 50 ~ 100 重量%、アクリル酸アルキルを 0 ~ 50 重量%、及びこれら以外の単量体を 0 ~ 49 重量%の割合で重合させてなる重合体の層を有する多層構造の粒子である請求項 10 に記載の積層フィルム。

20

【請求項 12】

アクリルゴム粒子が、前記弾性重合体の層の内側に、メタクリル酸アルキルを 70 ~ 100 重量%、及びこれ以外の単量体を 0 ~ 30 重量%の割合で重合させてなる重合体の層を有する多層構造の粒子である請求項 11 に記載の積層フィルム。

【請求項 13】

前記表面層が有機系又は無機系の微粒子を含有するものである請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項 14】

前記基材層の一方の面に前記表面層が積層されてなる請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の積層フィルム。

30

【請求項 15】

請求項 14 に記載の積層フィルムの前記表面層が積層された面と反対側の面に、印刷が施されてなることを特徴とする加飾用フィルム。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の加飾用フィルムの印刷が施された面に、熱可塑性樹脂シートが積層されてなることを特徴とする加飾用シート。

【請求項 17】

請求項 15 に記載の加飾用フィルムの印刷が施された面に、熱可塑性樹脂成形品が積層されてなることを特徴とする加飾成形品。

40

【請求項 18】

請求項 16 に記載の加飾シートの熱可塑性樹脂シートが積層された面に、熱可塑性樹脂成形品が積層されてなることを特徴とする加飾成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層フィルムに関するものである。また、本発明は、この積層フィルムを用いてなる加飾用フィルム又は加飾用シート、さらには加飾成形品にも関係している。

【背景技術】

【0002】

50

熱可塑性樹脂（プラスチック）フィルムは、その各々の特性を生かして、各種用途に適用されており、例えば、アクリルフィルムは、その優れた透明性や耐候性を生かして、家電製品の外装部材や自動車の内装部材などの表面加飾用フィルムとして好ましく用いられている。また、ポリプロピレンフィルムは、その優れた引張強さや剛性を生かして、製品包装用フィルムとして好ましく用いられており、ポリエステルフィルムは、その優れた耐熱性や薄肉成膜性を生かして、PETボトルなどのラベル用シュリンクフィルムとして好ましく用いられている。

【0003】

【特許文献1】特開平9-12741号公報

【特許文献2】特開平10-279766号公報

【特許文献3】特開2000-86853号公報

【特許文献4】特開2003-183471号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記の如き熱可塑性樹脂フィルムは、その使用環境において、人に触れられることがあるが、特にその頻度ないし程度が高いと、汗液中の乳酸の作用により、液痕が残ったり、クラックが発生したりすることがある。そこで、本発明の目的は、耐乳酸性に優れる熱可塑性樹脂フィルムを提供することにある。そして、この熱可塑性樹脂フィルムを用いて、耐乳酸性に優れる加飾用フィルム又は加飾用シート、さらには加飾成形品を提供すること

にある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、鋭意研究を行った結果、熱可塑性樹脂からなる基材層にメチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる表面層を設けることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂からなる基材層の少なくとも一方の面に、メチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる表面層が積層されてなる積層フィルムを提供するものである。

【0006】

この積層フィルムは、例えば、基材層の一方の面に表面層が積層されたものであれば、それと反対側の面に印刷を施すことにより、加飾用フィルムとして用いることができる。また、この加飾用フィルムは、その印刷が施された面に熱可塑性樹脂シートを積層することにより、加飾用シートとすることもできる。そして、上記加飾用フィルムの印刷が施された面、又は上記加飾用シートの熱可塑性樹脂シートが積層された面に、熱可塑性樹脂成形品を積層することにより、耐乳酸性に優れる加飾成形品を得ることができる。

【発明の効果】

【0007】

本発明の積層フィルムは、耐乳酸性に優れており、これを用いることにより、耐乳酸性に優れる加飾用フィルム又は加飾用シート、さらには加飾成形品を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明の積層フィルムは、熱可塑性樹脂からなる基材層の少なくとも一方の面に、メチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂（MS樹脂）及びポリカーボネート樹脂からなる表面層が積層されてなるものである。

【0009】

基材層を構成する熱可塑性樹脂としては、例えば、メタクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ環状オレフィン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリフッ化ビニリデン樹脂（PVDF樹脂）などが挙げられる。その種類は、得られる積層体の用途により適宜選択されるが、例えば表面加飾用途であれば、透明性が高

10

20

30

40

50

いもの、特にメタクリル樹脂が好ましく用いられる。

【0010】

メタクリル樹脂は、メタクリル酸エステルを主体とする重合体であり、メタクリル酸エステルの単独重合体であってもよいし、メタクリル酸エステル50重量%以上とこれ以外の単量体50重量%以下との共重合体であってもよい。ここで、メタクリル酸エステルとしては、通常、メタクリル酸のアルキルエステルが用いられる。

【0011】

メタクリル樹脂の好ましい単量体組成は、全単量体を基準として、メタクリル酸アルキルが50～100重量%、アクリル酸アルキルが0～50重量%、これら以外の単量体が0～49重量%であり、より好ましくは、メタクリル酸アルキルが50～99.9重量%、アクリル酸アルキルが0.1～50重量%、これら以外の単量体が0～49重量%である。

10

【0012】

ここで、メタクリル酸アルキルの例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられ、そのアルキル基の炭素数は通常1～8、好ましくは1～4である。中でもメタクリル酸メチルが好ましく用いられる。

【0013】

また、アクリル酸アルキルの例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられ、そのアルキル基の炭素数は通常1～8、好ましくは1～4である。

20

【0014】

また、メタクリル酸アルキル及びアクリル酸アルキル以外の単量体は、単官能単量体、すなわち分子内に重合性の炭素-炭素二重結合を1個有する化合物であってもよいし、多官能単量体、すなわち分子内に重合性の炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する化合物であってもよいが、単官能単量体が好ましく用いられる。そして、この単官能単量体の例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンの如き芳香族アルケニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルの如きアルケニルシアン化合物などが挙げられる。また、多官能単量体の例としては、エチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートの如き多価アルコールのポリ不飽和カルボン酸エステル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、ケイ皮酸アリルの如き不飽和カルボン酸のアルケニルエステル、フタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートの如き多塩基酸のポリアルケニルエステル、ジビニルベンゼンの如き芳香族ポリアルケニル化合物などが挙げられる。

30

【0015】

なお、上記のメタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル、及びこれら以外の単量体は、それぞれ、必要に応じてそれらの2種以上を用いてもよい。

【0016】

メタクリル樹脂は、基材層の耐熱性の点から、そのガラス転移温度が40℃以上であるのが好ましく、60℃以上であるのがより好ましい。このガラス転移温度は、単量体の種類やその割合を調整することにより、適宜設定することができる。

40

【0017】

メタクリル樹脂は、その単量体成分を、懸濁重合、乳化重合、塊状重合などの方法により重合させることにより、調製することができる。その際、好適なガラス転移温度を得るため、又は好適な積層フィルムへの成形性を示す粘度を得るため、重合時に連鎖移動剤を使用することが好ましい。連鎖移動剤の量は、単量体の種類やその割合などに応じて、適宜決定すればよい。

【0018】

熱可塑性樹脂、特にメタクリル樹脂にはゴム粒子を配合して、その組成物により基材層

50

を構成するのが、得られる積層フィルムの柔軟性の点で好ましい。ここで、ゴム粒子としては、例えば、アクリル系、ブタジエン系、スチレン-ブタジエン系などのものを用いることができるが、中でも、耐候性の点から、アクリルゴム粒子が好ましく用いられる。

【0019】

アクリルゴム粒子は、ゴム成分としてアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体を含む粒子であり、この弾性重合体のみからなる単層構造の粒子であってもよいし、この弾性重合体の層を有する多層構造の粒子であってもよいが、基材層の表面硬度の点から、多層構造の粒子であることが好ましい。また、この弾性重合体は、アクリル酸エステルの単独重合体であってもよいし、アクリル酸エステル50重量%以上とこれ以外の単量体50重量%以下との共重合体であってもよい。ここで、アクリル酸エステルとしては、通常、アクリル酸のアルキルエステルが用いられる。

10

【0020】

アクリル酸エステルを主体とする弾性重合体の好ましい単量体組成は、全単量体を基準として、アクリル酸アルキルが50~99.9重量%、これ以外の単官能単量体が0~49.9重量%、多官能単量体が0.1~10重量%である。

【0021】

ここで、アクリル酸アルキルの例は、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたアクリル酸アルキルの例と同様であり、そのアルキル基の炭素数は通常1~8、好ましくは4~8である。

【0022】

また、アクリル酸アルキル以外の単官能単量体は、メタクリル酸アルキルその他の単官能単量体であることができ、その例は、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたメタクリル酸アルキルの例や、メタクリル酸アルキル及びアクリル酸アルキル以外の単官能単量体の例と同様である。

20

【0023】

また、多官能単量体の例は、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げた多官能単量体の例と同様であり、中でも、不飽和カルボン酸のアルケニルエステルや、多塩基酸のポリアルケニルエステルが好ましく用いられる。

【0024】

なお、上記のアクリル酸アルキル、これ以外の単官能単量体、及び多官能単量体は、それぞれ、必要に応じてそれらの2種以上を用いてもよい。

30

【0025】

アクリルゴム粒子として多層構造のものを使用する場合、その好適な例としては、アクリル酸エステルを主体とする弾性重合体の層の外側に、メタクリル酸エステルを主体とする重合体の層を有するもの、すなわち、アクリル酸エステルを主体とする弾性重合体を内層とし、メタクリル酸エステルを主体とする重合体を外層とする、少なくとも2層構造のものを挙げることができる。ここで、外層の重合体の単量体成分であるメタクリル酸エステルとしては、通常、メタクリル酸アルキルが用いられる。また、外層の重合体は、内層の弾性重合体100重量部に対し、通常10~400重量部、好ましくは20~200重量部の割合で形成するのがよい。外層の重合体を、内層の弾性重合体100重量部に対し10重量部以上とすることで、該弾性重合体の凝集が生じ難くなり、基材層の透明性が良好となる。

40

【0026】

上記外層の重合体の好ましい単量体組成は、全単量体を基準として、メタクリル酸アルキルが50~100重量%、アクリル酸アルキルが0~50重量%、これら以外の単量体が0~49重量%である。

【0027】

ここで、メタクリル酸アルキルの例は、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたメタクリル酸アルキルの例と同様であり、そのアルキル基の炭素数は通常1~8、好ましくは1~4である。中でもメタクリル酸メチルが好ましく用いられる。

50

## 【0028】

また、アクリル酸アルキルの例は、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたアクリル酸アルキルの例と同様であり、そのアルキル基の炭素数は通常1～8、好ましくは1～4である。

## 【0029】

また、メタクリル酸アルキル及びアクリル酸アルキル以外の単量体は、単官能単量体であってもよいし、多官能単量体であってもよいが、単官能単量体が好ましく用いられる。そして、この単官能単量体の例は、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたメタクリル酸アルキル及びアクリル酸アルキル以外の単官能単量体の例と同様であり、また、多官能単量体の例は、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げた多官能単量体の例と同様である。

10

## 【0030】

なお、上記のメタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキル、及びこれら以外の単量体は、それぞれ、必要に応じてそれらの2種以上を用いてもよい。

## 【0031】

また、多層構造のアクリルゴム粒子の好適な例として、上記2層構造の内層であるアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体の層の内側に、さらにメタクリル酸エステルを主体とする重合体の層を有するもの、すなわち、このメタクリル酸エステルを主体とする重合体を内層とし、アクリル酸エステルを主体とする弾性重合体を中間層とし、先のメタクリル酸エステルを主体とする重合体を外層とする、少なくとも3層構造のものを挙げること

20

## 【0032】

ここで、内層の重合体の単量体成分であるメタクリル酸エステルとしては、通常、メタクリル酸アルキルが用いられる。また、内層の重合体は、中間層の弾性重合体100重量部に対し、通常10～400重量部、好ましくは20～200重量部の割合で形成するのがよい。

## 【0033】

上記内層の重合体の好ましい単量体組成は、全単量体を基準として、メタクリル酸アルキルが70～100重量%、これ以外の単量体0～30重量%である。

## 【0034】

ここで、メタクリル酸アルキルの例は、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたメタクリル酸アルキルの例と同様であり、そのアルキル基の炭素数は通常1～8、好ましくは1～4である。中でもメタクリル酸メチルが好ましく用いられる。

30

## 【0035】

また、メタクリル酸アルキル以外の単量体は、アクリル酸アルキルその他の単官能単量体であってもよいし、多官能単量体であってもよい。そして、この単官能単量体の例は、先にメタクリル樹脂の単量体成分として挙げたアクリル酸アルキルの例や、メタクリル酸アルキル及びアクリル酸アルキル以外の単官能単量体の例と同様であり、また、多官能単量体の例は、先にメタクリル酸樹脂の単量体成分として挙げた多官能単量体の例と同様である。

## 【0036】

なお、上記のメタクリル酸アルキル、及びこれら以外の単量体は、それぞれ、必要に応じてそれらの2種以上を用いてもよい。

アクリルゴム粒子は、先に述べたアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体の単量体成分を、乳化重合法などにより、少なくとも1段の反応で重合させることにより、調製することができる。その際、先に述べた如く、上記弾性重合体の層の外側に、メタクリル酸エステルを主体とする重合体の層を形成する場合は、この外層の重合体の単量体成分を、上記弾性重合体の存在下に、乳化重合法などにより、少なくとも1段の反応で重合させることにより、上記弾性重合体にグラフトさせればよい。また、先に述べた如く、上記弾性重合体の層の内側に、さらにメタクリル酸エステルを主体とする重合体の層を形成する場合は、まず、この内層の重合体の単量体成分を、乳化重合法などにより、少なくとも1段

40

50

の反応で重合させ、次いで、得られる重合体の存在下に、上記弾性重合体の単量体成分を、乳化重合法などにより、少なくとも1段の反応で重合させることにより、上記内層の重合体にグラフトさせ、さらに、得られる弾性重合体の存在下に、上記外層の重合体の単量体成分を、乳化重合法などにより、少なくとも1段の反応で重合させることにより、上記弾性重合体にグラフトさせればよい。なお、各層の重合を、それぞれ2段以上で行う場合、いずれも、各段の単量体組成ではなく、全体としての単量体組成が所定の範囲内にあればよい。

**【0037】**

アクリルゴム粒子の粒径については、該ゴム粒子中のアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体の層の平均粒子径が、 $0.05 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.14 \sim 0.25 \mu\text{m}$ である。この平均粒子径があまり大きいと、基材層の透明性が低下するため、好ましくない。また、この平均粒子径があまり小さいと、基材層の表面硬度が低下して傷が付き易くなったり、基材層の柔軟性が低下して割れ易くなったりするため、好ましくない。一方で、フィルム自体を折り曲げた際に発生する白化現象を抑制するためには、粒子径が小さい方が好ましく、また、構造も前記2層構造（最内層の硬質層を有しない）であることが好ましい。

10

**【0038】**

なお、上記平均粒子径は、アクリルゴム粒子をメタクリル樹脂と混合してフィルム化し、その断面において酸化ルテニウムによる上記弾性重合体の層の染色を施し、電子顕微鏡で観察して、染色された部分の直径から求めることができる。すなわち、アクリルゴム粒子をメタクリル樹脂に混合し、その断面を酸化ルテニウムで染色すると、母相のメタクリル樹脂は染色されず、上記弾性重合体の層の外側にメタクリル酸エステルを主体とする重合体の層が存在する場合は、この外層の重合体も染色されず、上記弾性重合体の層のみが染色されるので、こうして染色され、電子顕微鏡でほぼ円形状に観察される部分の直径から、粒子径を求めることができる。上記弾性重合体の層の内側にメタクリル酸エステルを主体とする重合体の層が存在する場合は、この内層の重合体も染色されず、その外側の上記弾性重合体の層が染色された2層構造の状態を観察されることになるが、この場合は、2層構造の外側、すなわち上記弾性重合体の層の外径で考えればよい。

20

**【0039】**

メタクリル樹脂とアクリルゴム粒子との配合割合は、両者の合計100重量部を基準に、メタクリル樹脂が20～95重量部であり、アクリルゴム粒子が5～80重量部である。メタクリル樹脂の割合があまり小さく、アクリルゴム粒子の割合があまり大きいと、フィルムの表面硬度が低下して傷が付き易くなると共に、形状転写後の製品外観が悪くなる。一方、メタクリル樹脂の割合があまり大きく、アクリルゴム粒子の割合があまり小さいと、フィルムの柔軟性が低下して割れ易くなる。

30

**【0040】**

また、アクリルゴム粒子中のアクリル酸エステルを主体とする弾性重合体の量は、メタクリル樹脂及びアクリルゴム粒子の合計100重量部を基準に、5～35重量部であることが好ましく、10～25重量部であることがより好ましい。メタクリル樹脂及びアクリルゴム粒子の合計100重量部あたり上記弾性共重合体の量が5重量部以上となるようにすれば、基材層自体が脆くなることなく、製膜性を向上させることができる。一方、メタクリル樹脂及びアクリルゴム粒子の合計100重量部あたり上記弾性共重合体の量が35重量部以下となるようにすれば、基材層の透明性や表面硬度を向上させることができる。

40

**【0041】**

なお、基材層を構成する熱可塑性樹脂には、ゴム粒子の他、必要に応じて他の成分、例えば、紫外線吸収剤、有機系染料、無機系染料、顔料、酸化防止剤、帯電防止剤、界面活性剤などを配合してもよい。

**【0042】**

表面層を構成する一方の樹脂であるメチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂としては、全単量体単位を基準として、通常、メチルメタクリレート単位を1～30重量%、

50

スチレン単位を70～99重量%有するものが用いられ、好ましくは、メチルメタクリレート単位を2～15重量%、スチレン単位を85～98重量%有するものが用いられる。メチルメタクリレート単位の割合があまり小さいと、表面層自体の破壊強度が低くなり、フィルム全体が割れ易くなると共に、表面硬度も低下し、さらには、ポリカーボネート樹脂との混合性、特に光学特性が低下する。また、メチルメタクリレート単位の割合があまり大きくても、ポリカーボネート樹脂との混合性、特に光学特性が低下する。なお、メチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂は、必要に応じて、メチルメタクリレート単位及びスチレン単位以外の単量体単位を有していてもよく、該単量体単位としては、例えば、ジビニルベンゼン単位やアクリル酸アルキル単位などが挙げられるが、その量は、全単量体単位を基準として、通常10重量%以下である。

10

## 【0043】

表面層を構成するもう一方の樹脂であるポリカーボネート樹脂は、一般的に2価ヒドロキシ化合物とホスゲンの如きカルボニル化剤との縮合反応によって得ることができ、特に2価ヒドロキシ化合物としてビスフェノールAを用いた非晶性の芳香族ポリカーボネートであることが好ましい。

## 【0044】

ポリカーボネート樹脂の分子量は、重量平均で30000～50000であるのが好ましく、35000～45000であるのがより好ましい。また、ポリカーボネート樹脂のメルトポリウムフローレート(MVR)は、300、1.2kg荷重で3～40( $\text{cm}^3/10\text{分}$ )であるのが好ましく、5～15( $\text{cm}^3/10\text{分}$ )であるのがより好ましい。

20

## 【0045】

表面層は上記のメチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂とポリカーボネート樹脂との混合樹脂により構成され、両樹脂を熔融混練したものが好ましい。その混合割合は、メチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂/ポリカーボネート樹脂の重量比で表して、通常1/20から20/1であり、好ましくは1/10～10/1であり、より好ましくは1/5～5/1である。この重量比があまり小さい、すなわちメチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂があまり少なく、ポリカーボネート樹脂があまり多いと、ポリカーボネート樹脂の耐熱性により、積層フィルムを真空成形や圧空成形などの熱成形により成形する際、成形サイクルが延び、生産効率が低下する。また、この重量比があまり大きいと、すなわちメチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂があまり多く、ポリカーボネート樹脂があまり少ないと、表面層の破壊強度が低下し、ひいてはフィルム全体の強度が低下すると共に、基材層として好適に用いられるメタクリル樹脂との密着性が悪くなる。

30

## 【0046】

また、メチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂の屈折率(1)とポリカーボネート樹脂の屈折率(2)との差( $= 1 - 2$ )は、 $-0.05 \sim 0.05$ であるのが好ましい。があまり小さかったり、あまり大きかったりすると、混合樹脂の曇度が大きくなり、フィルム自体の透明性が低下する。の調整は、1の調整により行うのが容易であり、特にメタクリル酸メチル単位の含有比率により、適宜調整できる。

40

## 【0047】

本発明の積層フィルムは、基材層を構成する熱可塑性樹脂と、表面層を構成するメチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる混合樹脂との共押出成形によって好適に得られる。この共押出方法は適宜選択されるが、例えば、フィードブロック法もしくはマルチマニホールド法を用いて積層させる共押出成形法が有利に採用される。また、積層フィルムを得る方法としては、熱可塑性樹脂のフィルムと、メチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる混合樹脂のフィルムをそれぞれ作製し、両フィルムを熱や接着剤などを用いてラミネートする手法や、熱可塑性樹脂を押出成形法などによりフィルム化し、このフィルムの表面に、メチルメタクリレート-スチレン共重合体及びポリカーボネート樹脂を必要により溶剤に溶解して

50

コーティングするコーティング法が挙げられる。

【0048】

なお、メチルメタクリレート - スチレン共重合体樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる混合樹脂には、必要に応じて他の成分、例えば、紫外線吸収剤、有機系染料、無機系染料、顔料、酸化防止剤、帯電防止剤、界面活性剤などを配合してもよい。

【0049】

また、マット調の意匠を発現させるためには、メチルメタクリレート - スチレン共重合体 (MS) 樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる混合樹脂に有機系又は無機系の微粒子を配合して、表面層をマット層とするのが有効である。有機系の微粒子としては、例えば架橋アクリル系重合体粒子や架橋スチレン系重合体粒子などが用いられ、無機系の微粒子としては、例えばシリカやアルミナなどが用いられる。これら微粒子の使用量は、要望する表面光沢により適宜調整されるが、通常、表面層を構成する全材料を基準に0.1~50重量%程度である。

10

【0050】

以上説明した基材層の構成材料である熱可塑性樹脂と、表面層の構成材料であるメチルメタクリレート - スチレン共重合体樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる混合樹脂を積層フィルム化することにより、熱可塑性樹脂からなる基材層の少なくとも一方の面に、メチルメタクリレート - スチレン共重合体樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる表面層を形成することで、本発明の積層フィルムが得られる。

【0051】

こうして得られる積層フィルムは、その厚さが通常20~500 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは50~250 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは60~200 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは75~150 $\mu\text{m}$ である。あまり厚い積層フィルムは、例えば自動車内装材として成形する際に成形加工に時間がかかると共に、物性や意匠性の向上効果が小さく、コストも高くなる。一方、あまり薄い積層フィルムは、例えば、押出成形による製膜自体が、機械的制約により困難になると共に、破断強度が小さくなり、生産不具合の発生確率が高くなる。また、フィルム自体の取扱いも困難になる。積層フィルムの厚さは、例えば、共押出成形では、製膜速度、T型ダイスの吐出口厚み、ロールの間隙などを調節することにより、調整できる。

20

【0052】

熱可塑性樹脂からなる基材層は、その厚さが積層フィルム全体の厚さの0.5倍以上であるのが好ましい。基材層があまり薄いと、つまり、前記混合樹脂からなる表面層が厚いと、フィルム自体の取扱い性が悪くなると共に、フィルム自体のコストも上昇する。また、前記混合樹脂からなる表面層は、その厚さが1~100 $\mu\text{m}$ であるのが好ましい。表面層があまり薄いと、耐乳酸性が不十分になり、あまり厚いとフィルム自体の取扱い性が悪くなると共に、フィルム自体のコストも上昇する。表面層の厚さは、好ましくは3 $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは75 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは50 $\mu\text{m}$ 以下である。なお、表面層を基材層の両面に配置する場合は、各表面層の厚さを上記所定の範囲とすればよい。また、積層フィルム全体としては、マット調のものでなければ、ヘイズが2%以下であるのが好ましく、全光線透過率が90%以上であるのが好ましい。表面層の厚さが10 $\mu\text{m}$ 以上である場合は、積層フィルム化の方法として共押出成形法が有利に採用され、表面層の厚さが1~10 $\mu\text{m}$ 程度である場合は、積層フィルム化の方法としてコーティング法が有利に採用される。

30

40

【0053】

本発明の積層フィルムは、加飾用フィルムとして好ましく用いられ、この場合、基材層の一方の面に表面層を積層したものが好ましく用いられる。そして、表面層が積層された面と反対側の面には、加飾手段として印刷を施すのが有利であり、その方法としては、例えば、連続グラビア印刷やシルク印刷などにより基材層表面に直接印刷を施す方法や、印刷が施された他の樹脂フィルムをラミネートする方法などが挙げられる。

【0054】

また、この加飾用フィルムは、その印刷が施された面に、バック材として熱可塑性

50

樹脂シートを積層して、加飾用シートとすることもできる。ここで、熱可塑性樹脂シートを構成する樹脂としては、例えば、ABS樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。また、この熱可塑性樹脂シートの厚さは、所謂フィルム領域の厚さも包含し、通常0.2～2mm程度である。

#### 【0055】

そして、こうして得られる加飾用フィルム又は加飾用シートを、前記混合樹脂からなる表面層が表側に配置されるように、熱可塑性樹脂成形品に積層することにより、すなわち、加飾用フィルムであれば、印刷が施された面に、熱可塑性樹脂成形品を積層することにより、また、加飾用シートであれば、熱可塑性樹脂シートが積層された面に、熱可塑性樹脂成形品を積層することにより、耐乳酸性に優れる加飾成形品を得ることができる。ここで、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、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。

10

#### 【0056】

加飾成形品を得るための方法としては、射出成形同時貼合法が有利に採用される。射出成形同時貼合法は、例えば、上記のフィルム又はシートを予備成形することなく射出成形金型内に挿入し、そこに熔融樹脂を射出して、射出成形品を形成すると同時にその成形品に上記のフィルム又はシートを貼合する方法（狭義の射出成形同時貼合法と呼ばれることがある）、上記のフィルム又はシートを真空成形や圧空成形などにより予備成形してから射出成形金型内に挿入し、そこに熔融樹脂を射出して、射出成形品を形成すると同時にその成形品に上記のフィルム又はシートを貼合する方法（インサート成形法と呼ばれることがある）、上記のフィルム又はシートを射出成形金型内で真空成形や圧空成形などにより予備成形した後、そこに熔融樹脂を射出して、射出成形品を形成すると同時にその成形品に上記のフィルム又はシートを貼合する方法（インモールド成形法と呼ばれることがある）などによって行うことができる。射出成形同時貼合法のさらに詳しい説明は、例えば、特公昭63-6339号公報、特公平4-9647号公報、特開平7-9484号公報などに記載されている。

20

#### 【実施例】

#### 【0057】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。

30

#### 【0058】

メタクリル樹脂として、メタクリル酸メチル97.8%とアクリル酸メチル2.2%とからなる単量体のバルク重合により得られた熱可塑性重合体（ガラス転移温度104℃）のペレットを用いた。なお、このガラス転移温度は、JIS K7121:1987に従い、示差走査熱量測定により加熱速度10℃/分で求めた補外ガラス転移開始温度である。

#### 【0059】

アクリルゴム粒子（A）として、最内層がメタクリル酸メチル93.8%とアクリル酸メチル6%とメタクリル酸アリル0.2%とからなる単量体の重合により得られた硬質重合体であり、中間層がアクリル酸ブチル81%とスチレン17%とメタクリル酸アリル2%とからなる単量体の重合により得られた弾性重合体であり、最外層がメタクリル酸メチル94%とアクリル酸メチル6%とからなる単量体の重合により得られた硬質重合体であり、最内層/中間層/最外層の重量割合が35/45/20であり、中間層の弾性重合体の層の平均粒子径が0.22μmである、乳化重合法による球形3層構造のゴム粒子を用いた。

40

#### 【0060】

アクリルゴム粒子（B）として、上記アクリルゴム粒子（A）と基本的に同じ組成であるが、重合条件を変えることにより、中間層の弾性重合体の層の平均粒子径が0.14μ

50

mとなった球形3層構造のゴム粒子を用いた。

【0061】

アクリルゴム粒子(C)として、内層がアクリル酸ブチル81%とスチレン17%とメタクリル酸アリル2%とからなる単量体の重合により得られた弾性重合体であり、外層がメタクリル酸メチル94%とアクリル酸メチル6%とからなる単量体の重合により得られた硬質重合体であり、中間層の弾性重合体の層の平均粒子径が0.075 $\mu$ mである、乳化重合法による球形2層構造のゴム粒子を用いた。

【0062】

なお、上記のアクリルゴム粒子(A)(B)及び(C)における中間層の弾性重合体の層の平均粒子径は、以下の方法で測定した。

【0063】

〔弾性重合体の層の平均粒子径の測定〕

アクリルゴム粒子をメタクリル樹脂と混合してフィルム化し、得られたフィルムを適当な大きさに切り出し、切片を0.5%四酸化ルテニウム水溶液に室温で15時間浸漬し、該ゴム粒子中の弾性共重合体の層を染色した。さらに、ミクロトームを用いて約80nmの厚さにサンプルを切断した後、透過型電子顕微鏡で写真撮影を行った。この写真から無作為に100個の染色された弾性共重合体の層を選択し、その各々の粒子径を算出した後、その数平均値を平均粒子径とした。

【0064】

メチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂(a)として、メタクリル酸メチル単位を5重量%、スチレン単位を95重量%有する樹脂を用いた。以下、MS樹脂(a)と略記する。

【0065】

メチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂(b)として、メタクリル酸メチル単位を3重量%、スチレン単位を97重量%有する樹脂を用いた。以下、MS樹脂(b)と略記する。

【0066】

メチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂(c)として、メタクリル酸メチル単位を60重量%、スチレン単位を40重量%有する樹脂を用いた。以下、MS樹脂(c)と略記する。

【0067】

ポリカーボネート樹脂として、住友ダウ(株)製のカリバー301-10を用いた。このポリカーボネート樹脂の分子量は、重量平均で43000であり、メルトポリユームフロレートは、300、1.2kg荷重で10( $\text{cm}^3/10$ 分)である。以下、PC樹脂と略記する。

【0068】

実施例1~10

上記のメタクリル樹脂ペレットと、アクリルゴム粒子(A)(B)又は(C)とを、表1に示す割合でスーパーミキサーで混合し、二軸押出機にて熔融混練してメタクリル樹脂組成物のペレットとした。また、上記のMS樹脂(a)、(b)又は(c)と、PC樹脂とを、表1に示す割合でスーパーミキサーで混合し、二軸押出機にて熔融混練して混合樹脂のペレットとした。次いで、メタクリル樹脂組成物のペレットを東芝機械(株)製の65mm一軸押出機で、混合樹脂のペレットを、東芝機械(株)製の45mm一軸押出機でそれぞれ熔融させ、フィードブロック法にて熔融積層一体化させ、設定温度275のT型ダイスを介して押し出し、得られるフィルム状物を、一对の表面が平滑な金属製のロールの間に挟み込んで成形した。こうして、表1に示す2層構成の積層フィルムを製造し、以下の評価を行い、結果を表1に示した。

【0069】

〔耐乳酸性〕

乳酸の10%水溶液を作成し、フィルム表面〔混合樹脂層(表面層)側〕に1滴滴下後

10

20

30

40

50

、40 オープン中で24時間放置した後、目視にて状態を確認した。液滴痕が明確に確認されるもの、フィルム表面が溶解したものの、又はフィルムにクラックが発生したものを×、僅かに液滴痕が確認されるものを、変化が無いものをとした。

【0070】

〔光学特性〕

JIS 7136に記載の方法により、全光線透過率(Tt)と曇度(Haze)を測定し、MS樹脂の屈折率(1)とPC樹脂の屈折率(2)との差( = 1 - 2 )と共に示した。

【0071】

〔外観〕

フィルム製膜時にフローマークの発生が顕著であったものを×、ややフローマークが発生したものを、フローマークの発生が確認されなかったものをとした。

【0072】

比較例1

上記のメタクリル樹脂ペレットと、アクリルゴム粒子(A)とを、表1に示す割合でスーパーミキサーで混合し、二軸押出機にて熔融混練してメタクリル樹脂組成物のペレットとした。次いで、メタクリル樹脂組成物のペレットを、東芝機械(株)製の65mm一軸押出機で熔融させ、設定温度275のT型ダイスを介して押し出し、得られるフィルム状物を、一對の表面が平滑な金属製のロールの間に挟み込んで成形した。こうして、表1に示す厚さの単層アクリルフィルムを製造し、先と同様の評価を行い、結果を表1に示した。

【0073】

【表1】

| 例     | 全体                      |                    | 基材層                  |                         |          | 表面層 |                 |                         |          | 評価           |        |      | 外観   |   |
|-------|-------------------------|--------------------|----------------------|-------------------------|----------|-----|-----------------|-------------------------|----------|--------------|--------|------|------|---|
|       | 厚さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | メタクリル<br>樹脂<br>(部) | アクリルゴム<br>粒子<br>(種類) | 厚さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | MS<br>樹脂 |     | PC<br>樹脂<br>(部) | 厚さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | 耐乳<br>酸性 | $\Delta\eta$ | Tt     | Haze |      |   |
|       |                         |                    |                      |                         | (種類)     | (部) |                 |                         |          |              | (%)    | (%)  |      |   |
| 実施例1  | 125                     | 70                 | (A)                  | 30                      | 105      | (a) | 20              | 80                      | 20       | ○            | -0.001 | 90.8 | 1.0  | ○ |
| 実施例2  | 125                     | 70                 | (A)                  | 30                      | 105      | (b) | 40              | 60                      | 20       | ○            | 0.001  | 91.2 | 1.0  | ○ |
| 実施例3  | 125                     | 30                 | (B)                  | 70                      | 105      | (a) | 20              | 80                      | 20       | ○            | -0.001 | 91.0 | 0.9  | ○ |
| 実施例4  | 125                     | 30                 | (C)                  | 70                      | 105      | (a) | 20              | 80                      | 20       | ○            | -0.001 | 91.2 | 0.9  | ○ |
| 実施例5  | 125                     | 70                 | (A)                  | 30                      | 105      | (a) | 60              | 40                      | 20       | ○            | -0.001 | 90.9 | 1.1  | ○ |
| 実施例6  | 125                     | 70                 | (A)                  | 30                      | 105      | (a) | 80              | 20                      | 20       | ○            | -0.001 | 91.4 | 0.8  | ○ |
| 実施例7  | 125                     | 70                 | (A)                  | 30                      | 105      | (b) | 80              | 20                      | 20       | ○            | 0.001  | 90.9 | 1.0  | ○ |
| 実施例8  | 125                     | 30                 | (C)                  | 70                      | 105      | (b) | 80              | 20                      | 20       | ○            | 0.001  | 91.1 | 0.9  | ○ |
| 実施例9  | 300                     | 70                 | (A)                  | 30                      | 250      | (a) | 20              | 80                      | 50       | ○            | -0.001 | 91.2 | 0.9  | ○ |
| 実施例10 | 125                     | 70                 | (A)                  | 30                      | 105      | (c) | 20              | 80                      | 20       | ○            | -0.053 | 82.3 | 15.3 | ○ |
| 比較例1  | 125                     | 70                 | (A)                  | 30                      | 125      | -   | -               | -                       | -        | ×            | -      | 92.1 | 0.6  | ○ |

10

20

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-341388(JP,A)  
特開2006-342246(JP,A)  
特開2003-011294(JP,A)  
特開2005-306980(JP,A)  
特開2005-097384(JP,A)  
特開2004-131668(JP,A)  
特開2003-326554(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00 - 43/00  
B29C45/00 - 45/24  
B29C45/46 - 45/63  
B29C45/70 - 45/72  
B29C45/74 - 45/84