



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015881 B

(45) 授权公告日 2013.03.20

(21) 申请号 200980113918.4

(22) 申请日 2009.04.21

(30) 优先权数据

2008-111161 2008.04.22 JP

2008-111160 2008.04.22 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.10.20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/001808 2009.04.21

(87) PCT申请的公布数据

W02009/130883 JA 2009.10.29

(73) 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

(72) 发明人 德地一记 辻和尊 森口信弘

东田升

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

C08L 33/10 (2006.01)

C08L 29/14 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2326543 A, 1943.08.10,

JP 2004091493 A, 2004.03.25,

JP 2001207010 A, 2001.07.31,

审查员 周芳宇

权利要求书 2 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

丙烯酸系热塑性树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种丙烯酸系热塑性树脂组合物,含有甲基丙烯酸系树脂(A)和聚乙烯醇缩醛树脂(B),其中聚乙烯醇缩醛树脂(B)是用碳原子数为4以上的醛和碳原子数为3以下的醛对聚乙烯醇树脂进行缩醛化而得到的,相对于全部重复单元,用碳原子数为4以上的醛和碳原子数为3以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的合计为65~85摩尔%,并且用碳原子数为4以上的醛进行缩醛化的乙烯醇单元和用碳原子数为3以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比为90/10~0/100。还提供由该丙烯酸系热塑性树脂组合物组成的成型体,以及上述丙烯酸系热塑性树脂组合物的制法,其包含混合甲基丙烯酸系树脂(A)和聚乙烯醇缩醛树脂(B),将树脂温度升高到160℃以上,然后冷却到树脂温度为120℃以下的工序。

1. 一种丙烯酸系热塑性树脂组合物,其特征在于,其为含有甲基丙烯酸系树脂(A)和聚乙烯醇缩醛树脂(B)的丙烯酸系热塑性树脂组合物,

聚乙烯醇缩醛树脂(B)是用碳原子数为4以上的醛和碳原子数为3以下的醛对聚乙烯醇树脂进行缩醛化而得到的,

相对于全部重复单元,用碳原子数为4以上的醛和碳原子数为3以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的合计为65~85摩尔%,并且

用碳原子数为4以上的醛进行缩醛化的乙烯醇单元和用碳原子数为3以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比为90/10~0/100,

所述甲基丙烯酸系树脂(A)的主分散峰温度($T\alpha_A$)和所述聚乙烯醇缩醛树脂(B)的主分散峰温度($T\alpha_B$)之间,具有 $90^\circ\text{C} \leq T\alpha_B \leq T\alpha_A$ 或 $90^\circ\text{C} \leq T\alpha_A \leq T\alpha_B$ 的关系,

所述甲基丙烯酸系树脂(A)和所述聚乙烯醇缩醛树脂(B)的质量比(A)/(B)为99/1~51/49,

因丙烯酸系热塑性树脂组合物中的甲基丙烯酸系树脂(A)导致的主分散峰温度 $T\alpha_{AP}$ 及因聚乙烯醇缩醛树脂(B)导致的主分散峰温度 $T\alpha_{BP}$ 、甲基丙烯酸系树脂(A)的主分散峰温度 $T\alpha_A$ 和聚乙烯醇缩醛树脂(B)的主分散峰温度 $T\alpha_B$ 之间,具有 $T\alpha_B < T\alpha_{AP} = T\alpha_{BP} < T\alpha_A$,或者 $T\alpha_A < T\alpha_{AP} = T\alpha_{BP} < T\alpha_B$ 的关系。

2. 根据权利要求1所述的丙烯酸系热塑性树脂组合物,其中,聚乙烯醇缩醛树脂(B)中,用碳原子数为4以上的醛和碳原子数为3以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的合计相对于全部重复单元为70~85摩尔%,并且用碳原子数为4以上的醛进行缩醛化的乙烯醇单元和用碳原子数为3以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比为40/60~0/100。

3. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸系热塑性树脂组合物,其中,甲基丙烯酸系树脂(A)形成连续相。

4. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸系热塑性树脂组合物,其中,因丙烯酸系热塑性树脂组合物中的甲基丙烯酸系树脂(A)导致的主分散峰温度($T\alpha_{AP}$)、甲基丙烯酸系树脂(A)的主分散峰温度($T\alpha_A$)和聚乙烯醇缩醛树脂(B)的主分散峰温度($T\alpha_B$)之间,具有 $T\alpha_{AP} < T\alpha_A$,或者 $T\alpha_{AP} < T\alpha_B$ 的关系。

5. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸系热塑性树脂组合物,其中,因丙烯酸系热塑性树脂组合物的甲基丙烯酸系树脂(A)导致的主分散峰温度 $T\alpha_{AP}$ 和因聚乙烯醇缩醛树脂(B)导致的主分散峰温度 $T\alpha_{BP}$ 之间,具有 $T\alpha_{AP} = T\alpha_{BP}$ 的关系。

6. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸系热塑性树脂组合物,其中,甲基丙烯酸系树脂(A)的重均分子量(Mw)为40000以上。

7. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸系热塑性树脂组合物,其中,聚乙烯醇树脂的粘均聚合度为200~4000。

8. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸系热塑性树脂组合物,其中,用四氧化钌进行电子染色时,用透射型电子显微镜所观察到的、被染色的分散相的平均直径为50nm以下。

9. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸系热塑性树脂组合物,其中,按照JIS K7136,用厚度为4mm的试验片测定时的浊度为0.3%以下。

10. 由权利要求1~9中任一项所述的丙烯酸系热塑性树脂组合物组成的成型体。

11. 根据权利要求10所述的成型体,其中,其为膜。

12. 一种层压成型体,其特征在于,其为权利要求 11 所述的成型体和其它基材的层压成型体。

13. 权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的丙烯酸系热塑性树脂组合物的制法,其特征在于,包含混合甲基丙烯酸系树脂 (A) 和聚乙烯醇缩醛树脂 (B),将树脂温度升高到 160℃ 以上,然后冷却到树脂温度为 120℃ 以下的工序。

14. 权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的丙烯酸系热塑性树脂组合物的制法,其特征在于,包含在 140℃ 以上的树脂温度下熔融混练甲基丙烯酸系树脂 (A) 和聚乙烯醇缩醛树脂 (B),然后冷却到树脂温度为 120℃ 以下的工序。

丙烯酸系热塑性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及能够获得具有改善的韧性的透明成型体的丙烯酸系热塑性树脂组合物,特别是涉及能够获得在拉伸时、弯曲时或受冲击时不发生白化的成型体的丙烯酸系热塑性树脂组合物。另外,本发明还涉及能够获得在韧性和耐冲击性或与刚性的均衡性上优异的透明成型体的丙烯酸系热塑性树脂组合物。

背景技术

[0002] 以聚甲基丙烯酸甲酯为主体的热塑性聚合物(甲基丙烯酸系树脂)在透明性(在可见光领域的全光线透过率高)及表面硬度上有优异的特性,因此被用于各种领域。但是,取决于用途,该甲基丙烯酸系树脂的机械特性,特别是耐冲击性及韧性有时不足,还需要对其进行改进。

[0003] 作为改善机械特性的方法,一般使用将通过乳液聚合而合成的由橡胶层和甲基丙烯酸系树脂层组成的核-壳型粒子混入以聚甲基丙烯酸甲酯为主体的热塑性聚合物(甲基丙烯酸系树脂)中的方法。但是,由通过该方法得到的组合物组成的成型体虽然改善了耐冲击性,但韧性的改进并不充分,而且由于橡胶成分的配入,会引起表面硬度的降低、刚性的下降及耐热性的下降。另外,施加拉伸应力或弯曲应力等时应力集中部位可能发生白化。而且,施加冲击并长时间放置于湿热条件下时,可能发生白化。由于这种白化,容易丧失透明性,损害成型体所具有的设计性、高级感。

[0004] 作为改善甲基丙烯酸系树脂韧性的其它方法,已提出了使甲基丙烯酸甲酯与降低玻璃化转变温度的其它单体进行共聚的方法。但是,这种方法存在着刚性及耐热性大幅度降低的问题。

[0005] 已提出了通过在甲基丙烯酸系树脂中共混其它聚合物而得到的甲基丙烯酸系树脂组合物。

[0006] 作为在甲基丙烯酸系树脂中共混的其它聚合物,已提出了例如特别组成的苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯等聚合物。但是,这些聚合物的共混并不能充分地改进韧性。

[0007] 已提出了使用聚环氧乙烷作为共混用聚合物的方案。该聚环氧乙烷与聚甲基丙烯酸甲酯的混合性优异,可以期待韧性的改善,但是玻璃化转变温度低,因此不可避免地导致共混物的刚性、耐热性的下降。

[0008] 另外,还可以列举作为可以期待改进韧性、耐热性、透明性平衡的聚合物的聚碳酸酯。据报道,可通过以下方法得到双酚A的聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯的透明组合物:例如,将聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯溶解在四氢呋喃中,在该溶液中添加庚烷进行沉淀,在聚甲基丙烯酸甲酯及聚碳酸酯的玻璃化转变温度以上的温度下对该沉淀物进行热处理。但是,由该组合物形成的成型体的表面硬度低,配制组合物时使用溶剂,因此除去溶剂需要大量能量,生产性差。另外,还报道了将聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯进行熔融混练的方法。但是,通过熔融混练而得到的组合物进行聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯的相分离,成为具

有珍珠光泽的不透明成型体（非专利文献 1）。

[0009] 作为可能与聚甲基丙烯酸甲酯相溶的聚合物，可以列举聚乙烯醇缩丁醛。

[0010] 非专利文献 2 中记载了：作为由甲基丙烯酸甲酯树脂和聚乙烯醇缩丁醛混合而得到的材料，由于它们的相容性差，通常成为进行了相分离的两相结构，在上述混合中使用分子量低的甲基丙烯酸甲酯树脂时，两者相溶，存在着形成单一相的可能。在非专利文献 2 的图 5 中显示了将以各种量含有乙烯醇单元的聚乙烯醇缩丁醛 50 重量份和甲基丙烯酸甲酯树脂 50 重量份的共混物溶解在溶剂中，并进行浇铸成型而得到的膜的光学显微镜观察图像。该膜具有甲基丙烯酸甲酯树脂形成各种尺寸的分散相的相分离结构。

[0011] 非专利文献 3 中记载了按各种比例将重均分子量为 12 万的聚甲基丙烯酸甲酯和聚乙烯醇缩丁醛进行熔融混练而得到了共混物。同时，非专利文献 3 中记载了聚乙烯醇缩丁醛比例大的共混物在拉伸试验中断裂时的伸长率变大，观察到屈服行为，韧性得到了改进。但是，非专利文献 3 中记载的聚乙烯醇缩丁醛比例大的共混物的力学物性不足。另一方面，按不足 50 质量%混合聚乙烯醇缩丁醛而得到的共混物几乎看不到韧性改进的效果，力学性能也不足。

[0012] 进一步，专利文献 1 中公开了由含有甲基丙烯酸系共聚物嵌段和丙烯酸系聚合物嵌段的嵌段共聚物，及增塑聚乙烯醇缩醛树脂组成的树脂组合物。同时，专利文献 1 中记载了该树脂组合物被用于粘接两片玻璃板，抑制了因与大气接触所导致的白化现象。但是，由于该树脂组合物中使用了大量增塑剂，因此表面硬度非常低，力学性能也不足。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献 1：日本特开 2003-40653 号公报

[0016] 非专利文献

[0017] 非专利文献 1：Journal of Polymer Science PART B, Polymer Physics, Vol. 25, 1459 (1987)

[0018] 非专利文献 2：Macromolecules, Vol. 34, 4277 (2001)

[0019] 非专利文献 3：J. Ind. Eng. Chem., Vol. 8, No. 6, 530 (2002)

发明内容

[0020] 发明所要解决的问题

[0021] 本发明的目的是提供不但保持了甲基丙烯酸系树脂本身具有的透明性、高的表面硬度、高刚性、耐候性、耐热性等优点，而且韧性得到了改进的丙烯酸系热塑性树脂组合物，特别是提供进行拉伸、弯曲或施加冲击时不发生白化的丙烯酸系热塑性树脂组合物。

[0022] 另外，本发明的另一目的是提供能够得到在刚性和耐冲击性或韧性平衡上优异的透明成型体的丙烯酸系热塑性树脂组合物。

[0023] 解决问题的手段

[0024] 为了达到上述目的，本发明者们进行了深入研究，结果发现含有甲基丙烯酸系树脂和特定的聚乙烯醇缩醛树脂的丙烯酸系热塑性树脂组合物不但保持了甲基丙烯酸系树脂本来具有的透明性、高的表面硬度、高刚性、耐候性、耐热性等优点，而且韧性及耐冲击性良好。并且，发现由该丙烯酸系热塑性树脂组合物得到的成型体，即使进行拉伸、弯曲或施

加冲击也未出现白化。本发明是基于这些认识并作进一步研究而完成的。

[0025] 即,本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物,其为含有甲基丙烯酸系树脂(A)和聚乙烯醇缩醛树脂(B)的丙烯酸系热塑性树脂组合物,其中聚乙烯醇缩醛树脂(B)是用碳原子数为4以上的醛和碳原子数为3以下的醛对聚乙烯醇树脂进行缩醛化而得到的,相对于全部重复单元,用碳原子数为4以上的醛和碳原子数为3以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的合计为65~85摩尔%,并且用碳原子数为4以上的醛进行缩醛化的乙烯醇单元和用碳原子数为3以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比为90/10~0/100。

[0026] 发明效果

[0027] 本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物不但保持了甲基丙烯酸系树脂本身具有的透明性、高表面硬度、高刚性、耐候性、耐热性等优点,而且韧性及冲击性良好。

[0028] 由该丙烯酸系热塑性树脂组合物组成的成型体,即使在进行拉伸、弯曲或施加冲击时也不发生白化。进一步,本发明的成型体不但保持了甲基丙烯酸系树脂本身具有的透明性、高表面硬度、高刚性、耐候性、耐热性等优点,而且韧性及耐冲击性良好。

[0029] 具有这种优点的本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物及成型体可在范围更广阔的用途中使用。

具体实施方式

[0030] 以下,对本发明进行详细说明。

[0031] 本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物含有甲基丙烯酸系树脂(A)和聚乙烯醇缩醛树脂(B)。

[0032] 本发明中使用的甲基丙烯酸系树脂(A)是由含有甲基丙烯酸烷基酯的单体混合物聚合而得到的。

[0033] 作为甲基丙烯酸烷基酯,可以列举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苯酯等。这些甲基丙烯酸烷基酯可以单独使用一种或组合使用2种以上。其中,优选烷基的碳原子数为1~4的甲基丙烯酸烷基酯,特别优选甲基丙烯酸甲酯。

[0034] 单体混合物中也可以含有甲基丙烯酸烷基酯以外的丙烯酸烷基酯。

[0035] 作为丙烯酸烷基酯,可以列举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸二十二烷基酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸苯酯等。其中,优选烷基的碳原子数为1~8的丙烯酸烷基酯。这些丙烯酸烷基酯可以单独使用一种或组合使用2种以上。

[0036] 另外,在上述单体混合物中,还可以含有可以与甲基丙烯酸烷基酯及丙烯酸烷基酯共聚的其它乙烯性不饱和单体。

[0037] 作为可以与甲基丙烯酸烷基酯及丙烯酸烷基酯共聚的乙烯性不饱和单体,可以列举1,3-丁二烯、异戊二烯等二烯系化合物;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、2,4-二甲

基苯乙烯、卤素在核上取代的苯乙烯、1- 乙烯基萘、4- 甲基苯乙烯、4- 丙基苯乙烯、4- 环己基苯乙烯、4- 十二烷基苯乙烯、2- 乙基 -4- 苄基苯乙烯、4-(苯基丁基) 苯乙烯等乙烯基芳香族化合物 ; 丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯性不饱和腈类 ; 丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸酐、马来酰亚胺、马来酸单甲酯、马来酸二甲酯等。这些乙烯性不饱和单体可以单独使用一种或组合使用 2 种以上。

[0038] 对于本发明中使用的甲基丙烯酸系树脂 (A), 从耐候性方面考虑, 甲基丙烯酸烷基酯单元的比例优选为 50 ~ 100 质量%, 更优选为 80 ~ 99.9 质量%。

[0039] 另外, 从耐热性方面考虑, 优选甲基丙烯酸系树脂 (A) 以 0.1 ~ 20 质量% 的范围含有丙烯酸烷基酯单元。

[0040] 作为本发明中使用的甲基丙烯酸系树脂 (A), 从强度特性及熔融性上考虑, 重均分子量 (表示为 Mw, 下同) 优选为 40,000 以上, 更优选为 40,000 ~ 10,000,000, 特别优选为 80,000 ~ 1,000,000。

[0041] 本发明中使用的甲基丙烯酸系树脂 (A) 的分子链可以形成线状, 也可以具有分支, 还可以具有环状结构。

[0042] 本发明中使用的甲基丙烯酸系树脂 (A) 只要是能够使乙烯性不饱和化合物聚合的方法即可, 但是不特别地限制于该制法, 优选通过自由基聚合来制造。作为聚合方法, 可以列举本体聚合、悬浮聚合、溶液聚合、乳液聚合等。

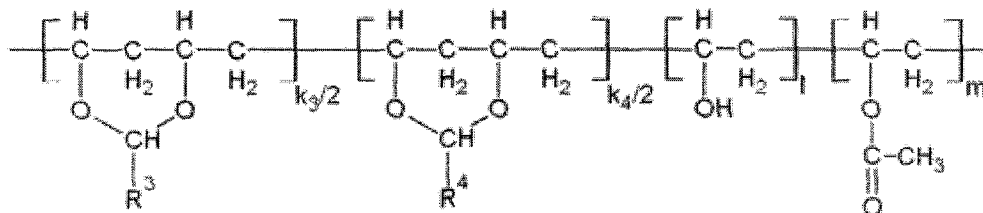
[0043] 作为聚合时使用的自由基聚合引发剂, 可以列举偶氮二异丁腈、偶氮二 γ - 二甲基戊腈等偶氮化合物 ; 过氧化苯甲酰、过氧化异丙苯、过氧化新癸酸酯、过氧化二碳酸二异丙酯、叔丁基过氧化异丙苯、过氧化氢异丙苯、叔丁基过氧化氢、过氧化环己酮、过氧化甲乙酮、过氧化二异丙苯、过氧化月桂酰等过氧化物。相对于全部单体 100 质量份, 聚合引发剂通常使用 0.05 ~ 0.5 质量份。聚合通常在 50 ~ 140°C 的温度下进行 2 ~ 20 小时。

[0044] 为了控制甲基丙烯酸系树脂 (A) 的分子量, 可以使用链转移剂。作为链转移剂, 可以列举甲基硫醇、乙基硫醇、异丙基硫醇、正丁基硫醇、叔丁基硫醇、正己基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、巯基乙酸乙酯、巯基乙醇、硫代 - β - 萘酚、苯硫酚等。相对于全部单体, 链转移剂通常以 0.005 ~ 0.5 重量% 的范围来使用。

[0045] 本发明中使用的聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 是用碳原子数为 4 以上的醛和碳原子数为 3 以下的醛对聚乙烯醇树脂进行缩醛化而得到的。

[0046] [化 1]

[0047]



[0048] 聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 为例如化 1 表示的树脂。

[0049] 化 1 中, R^3 为缩醛化反应中使用的碳原子数为 3 以下的醛的烷基残基或氢原子, R^4 为缩醛化反应中使用的碳原子数为 4 以上的醛的烷基残基 (还有, 烷基残基 R^3 及 R^4 的碳原子数是缩醛化反应中使用的醛的碳原子数减去 1 后的整数 i 。 i 为 0 时 R^3 为氢原子。), k_3

是用碳原子数为 3 以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例, k_4 是用碳原子数为 4 以上的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例, 1 为未缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例, m 为醋酸乙烯单元的摩尔比例。但是, m 也可以为 0。各单元并不特别地局限于化 1 所示的排列顺序, 可以是无规排列, 也可以排列成嵌段状, 还可以排列成锥形状。

[0050] 聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 的制造中使用的聚乙烯醇树脂的粘均聚合度通常为 200 ~ 4,000, 优选为 300 ~ 3,000, 更优选为 500 ~ 2,500。如果聚乙烯醇树脂的粘均聚合度不足 200, 则有得到的聚乙烯醇缩醛树脂的力学性能不足, 本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物的力学性能、特别是韧性和耐冲击性不足的倾向。另一方面, 如果聚乙烯醇树脂的粘均聚合度超过 4,000, 则制作本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物时的粘度变高, 容易导致本发明的丙烯酸系树脂组合物的制造变得困难。特别通过熔融混练制作本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物时, 这种倾向变得尤其显著。

[0051] 聚乙烯醇树脂并不特别地受其制法限制, 例如可以列举利用碱、酸、氨水等对聚醋酸乙烯酯进行皂化来制造的树脂。聚乙烯醇树脂可以是完全皂化的, 也可以是部分皂化的 (即, 部分皂化的聚乙烯醇树脂)。皂化度优选为 80 摩尔%以上, 更优选为 97 摩尔%以上。通过熔融混练制作本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物时, 特别优选使用皂化度为 99.5 摩尔%以上的品种。

[0052] 另外, 作为上述聚乙烯醇树脂, 可以使用乙烯-乙烯醇共聚物树脂或部分皂化的乙烯-乙烯醇共聚物树脂等乙烯醇和可与乙烯醇共聚的单体的共聚物。进一步, 可以使用局部引入了羧酸等的改性聚乙烯醇树脂。这些聚乙烯醇树脂可以单独使用一种或组合使用 2 种以上。

[0053] 作为聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 制造中使用的碳原子数为 3 以下的醛, 例如可以列举甲醛 (包含多聚甲醛)、乙醛 (包含多聚乙醛)、丙醛。这些碳原子数为 3 以下的醛可以单独使用一种或组合使用 2 种以上。在这些碳原子数为 3 以下的醛中, 从制造容易方面考虑, 优选以乙醛及甲醛 (包含多聚甲醛) 为主体的醛, 特别优选乙醛。

[0054] 作为聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 制造中使用的碳原子数为 4 以上的醛, 可以列举丁醛、异丁醛、正辛醛、戊醛、己醛、庚醛、2-乙基己醛、环己醛、糠醛、乙二醛、戊二醛、苯甲醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、对羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛、苯乙醛、 β -苯丙醛等。这些碳原子数为 4 以上的醛可以单独使用一种或组合使用 2 种以上。在这些碳原子数为 4 以上的醛中, 从制造容易方面考虑, 优选以丁醛为主体的醛, 特别优选丁醛。

[0055] 作为本发明中使用的聚乙烯醇缩醛树脂 (B), 从力学性能方面考虑, 用碳原子数为 4 以上的醛和碳原子数为 3 以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的合计相对于全部重复单元为 65 ~ 85 摩尔%, 优选为 70 ~ 85 摩尔%, 更优选为 80 ~ 85 摩尔%。如果缩醛化的乙烯醇单元的合计相对于全部重复单元小于 65 摩尔%, 则本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物的力学性能, 特别是韧性和耐冲击性为不足。另一方面, 超过 85 摩尔%, 在制造聚乙烯醇缩醛树脂时需要非常长的时间, 因此在经济上是不利的。还有, 重复单元的摩尔%是将作为聚乙烯醇缩醛树脂制造原料的聚乙烯醇树脂中的主链由 2 个碳原子组成的单元 (例如, 乙烯醇单元、醋酸乙烯酯单元、乙烯单元等) 作为一个重复单元进行计算的。例如, 在化 1 所示的聚乙烯醇缩醛树脂中, 相对于全部重复单元 (k_3+k_4+1+m), 用碳数为 3 以下的醛缩醛化的乙烯醇单元的摩尔% ($k_{(AA)}$) 由式: $k_3/(k_3+k_4+1+m) \times 100$ 求出, 用碳原子数为 4 以上的醛

进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔% ($k_{(BA)}$) 由式: $k_4 / (k_3 + k_4 + 1 + m) \times 100$ 求出, 未缩醛化的乙烯醇单元的摩尔% ($k_{(VA)}$) 由式: $1 / (k_3 + k_4 + 1 + m) \times 100$ 求出, 醋酸乙烯酯单元的摩尔% ($k_{(AV)}$) 由式: $m / (k_3 + k_4 + 1 + m) \times 100$ 求出。

[0056] 本发明中使用的聚乙烯醇缩醛树脂 (B), 从力学性能方面考虑, 用碳原子数为 4 以上的醛进行缩醛化的乙烯醇单元 / 用碳原子数为 3 以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比为 90/10 ~ 0/100, 优选为 80/20 ~ 0/100, 更优选为 50/50 ~ 0/100, 特别优选为 40/60 ~ 1/99。

[0057] 通过使用这种聚乙烯醇缩醛树脂, 可以得到不但保持了甲基丙烯酸系树脂本来具有的透明性、高表面硬度、高刚性、耐候性、耐热性等优点, 而且韧性及耐冲击性良好的丙烯酸系热塑性树脂组合物。

[0058] 另外, 本发明中使用的聚乙烯醇缩醛树脂 (B), 用碳原子数为 4 以上的醛及碳原子数为 3 以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的合计为 70 ~ 85 摩尔% 时, 或者用碳原子数为 4 以上的醛进行缩醛化的乙烯醇单元 / 用碳原子数为 3 以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比为 40/60 ~ 0/100 时, 提高了韧性及耐冲击性等。

[0059] 进一步, 通过用碳原子数为 4 以上的醛及碳原子数为 3 以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的合计为 70 ~ 85 摩尔%, 并且用碳原子数为 4 以上的醛进行缩醛化的乙烯醇单元 / 用碳原子数为 3 以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比为 40/60 ~ 0/100 时, 进一步提高了韧性及耐冲击性等, 因此是优选的。

[0060] 聚乙烯醇树脂的由醛进行的缩醛化反应可以按公知的方法进行。例如可以列举, 在酸催化剂的存在下使聚乙烯醇树脂的水溶液和醛进行缩醛化反应, 析出树脂粒子的水溶媒法; 使聚乙烯醇树脂分散在有机溶剂中, 在酸催化剂的存在下使其与醛进行缩醛化反应, 通过相对于聚乙烯醇缩醛树脂为不良溶剂的水等使该反应液析出的溶剂法等。其中优选水溶媒法。

[0061] 缩醛化中使用的醛可以全部同时加入, 也可以一种一种地分别加入。通过改变醛的添加顺序及酸催化剂的添加顺序, 可以改变聚乙烯醇缩醛树脂中乙烯醇缩醛单元的无规性。

[0062] 缩醛化中使用的酸催化剂没有特别地限制, 可以列举, 例如醋酸、对甲苯磺酸等有机酸类; 硝酸、硫酸、盐酸等无机酸类; 二氧化碳等形成水溶液时显示酸性的气体、阳离子交换体及金属氧化物等固体酸催化剂等。

[0063] 聚乙烯醇缩醛树脂的总醛缩化度可以按照 JIS K6728 (1977 年) 记载的方法, 通过滴定求出未缩醛化的乙烯醇单元的质量比例 (l_0) 及醋酸乙烯酯单元的比例 (m_0), 由 $k_0 = 1 - l_0 - m_0$ 求出缩醛化的乙烯醇单元的质量比例 (k_0), 由此计算未缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例 (1) 及醋酸乙烯酯单元的摩尔比例 (m), 通过计算式 $k = 1 - l - m$ 计算缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例 (k), 由总缩醛化度 ($mol\%$) = $k / \{k + 1 + m\} \times 100$ 得到, 也可以将聚乙烯醇缩醛树脂溶解在氘代二甲亚砜中, 测定 1H -MMR 或 ^{13}C -NMR 而算出。

[0064] 另外, 通过使用测定 1H -MMR 或 ^{13}C -NMR 而算出的方法, 可以算出进行缩醛化的乙烯醇单元与醛 (1)、(2)、..... 及 (n) 的各自的摩尔比例。例如, 由醛 (n) 所引起的缩醛化度 ($mol\%$) 可通过式: $k_{(n)} / \{k_{(1)} + k_{(2)} + \dots + k_{(n)} + 1 + m\} \times 100$ 来求出。还有, $k_{(1)}$ 、 $k_{(2)}$ 、.....、及 $k_{(n)}$ 分别为用醛 (1)、(2)、..... 及 (n) 进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例。

[0065] 用丁醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例特别被称为缩丁醛化度。另外,用乙醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例特别被称为缩乙醛化度。进一步,用甲醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例被称为缩甲醛化度。

[0066] 例如,在用丁醛、乙醛及甲醛缩醛化聚乙烯醇树脂所得到的聚乙烯醇缩醛树脂中,用丁醛缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例为 $k_{(BA)}$,用乙醛缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例为 $k_{(AA)}$,用甲醛缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例为 $k_{(FA)}$,未缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比例为 1,以及醋酸乙烯酯单元的摩尔比例为 m 时,缩丁醛化度通过式: $k_{(BA)} / \{k_{(BA)} + k_{(AA)} + k_{(FA)} + 1 + m\} \times 100$ 求出。缩乙醛化度通过式: $k_{(AA)} / \{k_{(BA)} + k_{(AA)} + k_{(FA)} + 1 + m\} \times 100$ 求出。缩甲醛化度通过式: $k_{(FA)} / \{k_{(BA)} + k_{(AA)} + k_{(FA)} + 1 + m\} \times 100$ 求出。

[0067] 通过水溶媒法及溶剂法等生成的浆通常因酸催化剂而呈现酸性。作为除去酸催化剂的方法,可以列举对该浆进行反应水洗,将 pH 值调节至通常为 5~9,优选为 6~9,更优选为 6~8 的方法;在该浆中添加中和剂,将 pH 值调节至通常为 5~9,优选为 6~9,更优选为 6~8 的方法;添加环氧烷烃类等方法等。

[0068] 作为用于除去上述酸催化剂的化合物,可以列举,例如氢氧化钠、氢氧化钾、醋酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾等碱金属化合物及氨、氨水溶液。另外,作为环氧烷烃类,可以列举环氧乙烷、环氧丙烷;乙二醇二缩水甘油醚等缩水甘油醚类。

[0069] 然后,除去因中和而生成的盐、醛的反应残渣等。除去方法没有特别的限制,通常使用反复脱水和水洗等方法。

[0070] 对于除去残渣等的含水状态的聚乙烯醇缩醛树脂,必要时进行干燥,必要时加工成粉末状、颗粒状或颗粒状,作为成型材料提供。加工成粉末状、颗粒状或颗粒状时,优选预先通过在减压状态下脱气而降低醛的反应残渣及水分等。

[0071] 对于本发明中使用的甲基丙烯酸系树脂 (A) 及聚乙烯醇缩醛树脂 (B),优选甲基丙烯酸系树脂 (A) 的主分散峰温度 ($T\alpha_A$) 和聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 的主分散峰温度 ($T\alpha_B$) 之间,保持 $90^\circ\text{C} \leq T\alpha_B \leq T\alpha_A$ 或 $90^\circ\text{C} \leq T\alpha_A \leq T\alpha_B$ 的关系,更优选保持 $95^\circ\text{C} \leq T\alpha_B \leq T\alpha_A$ 或 $95^\circ\text{C} \leq T\alpha_A \leq T\alpha_B$ 的关系,特别优选保持 $110^\circ\text{C} \leq T\alpha_B \leq T\alpha_A$ 或 $110^\circ\text{C} \leq T\alpha_A \leq T\alpha_B$ 的关系。如果 $T\alpha_A$ 或 $T\alpha_B$ 低于 90°C ,则容易导致本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物的耐热性低下。

[0072] 组合使用两种以上的甲基丙烯酸系树脂作为甲基丙烯酸系树脂 (A) 时,将该组合中的任一种树脂的主分散峰温度作为 $T\alpha_A$,组合使用两种以上的聚乙烯醇缩醛树脂作为聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 时,将该组合中的任一种树脂的主分散峰温度作为 $T\alpha_B$ 。

[0073] 还有,主分散峰温度 ($T\alpha_A$) 可通过动态粘弹性测定求出。例如,可以使用株式会社レオロジー制造的 DVE RHEOSPECTOLER DVE-V4,在正弦波振动 10Hz,升温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的条件下测定长 20mm×宽 3mm×厚 120~200 μm 的试验片得到损耗角正切 ($\tan \delta$),由损耗角正切求出主分散峰温度 ($T\alpha_A$)。主分散峰温度 ($T\alpha_A$) 是表示损耗角正切 ($\tan \delta$) 的主分散峰的温度。广义地说,有时称为玻璃化转变温度 (T_g)。

[0074] 本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物,甲基丙烯酸系树脂 (A) 和聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 的质量比 (A)/(B) 通常为 99/1~1/99,优选为 99/1~51/49,更优选为 95/5~60/40,特别优选为 90/10~60/40。如果聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 的比例低于 1 质量%,则容易导致本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物的韧性、耐冲击性等力学性能的改善效果下

降。另一方面,如果聚乙烯醇缩醛树脂(B)的比例高于99质量%,则容易导致本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物的表面硬度(及刚性)不足。

[0075] 本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物的主分散峰温度中有因丙烯酸系热塑性树脂组合物中的甲基丙烯酸系树脂(A)导致的主分散峰温度($T\alpha_{AP}$)和因丙烯酸系热塑性树脂组合物中的聚乙烯醇缩醛树脂(B)导致的主分散峰温度($T\alpha_{BP}$)。

[0076] 本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物,优选因丙烯酸系热塑性树脂组合物中的甲基丙烯酸系树脂(A)导致的主分散峰温度 $T\alpha_{AP}$ 、甲基丙烯酸系树脂(A)的主分散峰温度($T\alpha_A$),以及聚乙烯醇缩醛树脂(B)的主分散峰温度($T\alpha_B$)之间,满足 $T\alpha_{AP} < T\alpha_A$,或者 $T\alpha_{AP} < T\alpha_B$ 的关系。

[0077] 进一步,本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物,优选因丙烯酸系热塑性树脂组合物中的甲基丙烯酸系树脂(A)导致的主分散峰温度 $T\alpha_{AP}$ 呈现为甲基丙烯酸系树脂(A)的主分散峰温度($T\alpha_A$)和聚乙烯醇缩醛树脂(B)的主分散峰温度($T\alpha_B$)的中间值。即,优选满足 $T\alpha_B < T\alpha_{AP} < T\alpha_A$,或者 $T\alpha_A < T\alpha_{AP} < T\alpha_B$ 的关系。可以认为,具有满足这种关系的 $T\alpha_{AP}$ 的本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物达到了甲基丙烯酸系树脂(A)和聚乙烯醇缩醛树脂(B)部分或完全相容的状态。

[0078] 另外,本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物优选为 $T\alpha_{AP} = T\alpha_{BP}$ 。更优选满足 $T\alpha_B < T\alpha_{AP} = T\alpha_{BP} < T\alpha_A$,或者 $T\alpha_A < T\alpha_{AP} = T\alpha_{BP} < T\alpha_B$ 的关系。可以认为,具有满足这种关系的 $T\alpha_{AP}$ 的本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物达到了甲基丙烯酸系树脂(A)和聚乙烯醇缩醛树脂(B)完全相容的状态。

[0079] 虽然不清楚具体的原因,但是认为达到了甲基丙烯酸系树脂(A)和聚乙烯醇缩醛树脂(B)部分或完全相容的状态时,本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物的耐热性、表面硬度及刚性基本上与甲基丙烯酸系树脂是等同的,并且在进行拉伸、弯曲或受到冲击时变得不容易发生白化。另外,韧性、耐冲击性、操作性等也优异。

[0080] 还有, $T\alpha_{BP} = T\alpha_B$ 、 $T\alpha_{AP} = T\alpha_A$ 时,可认为甲基丙烯酸系树脂(A)和聚乙烯醇缩醛树脂(B)完全不相溶。在这种情况下,有要么降低强度,要么韧性及耐冲击性不足,或容易发生白化的倾向。

[0081] 对于本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物,优选由甲基丙烯酸系树脂(A)形成连续相。本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物,优选用四氧化钨进行电子染色时,存在用透射型电子显微镜观察的、被染色的分散相。优选该分散相越小越好。分散相的平均直径通常为200nm以下,优选为100nm以下,特别优选为50nm以下。还有,为50nm以下时,还包括两种成分相互完全相容,观察不到分散粒子的情况。

[0082] 可以认为被染色的分散相含有聚乙烯醇缩醛树脂(B)。另一方面,可认为未染色的连续相是由甲基丙烯酸系树脂(A)形成的。

[0083] 还有,丙烯酸系热塑性树脂组合物的相结构观察按以下方式进行,即,首先使用超薄切片机(RICA公司制造的Reichert ULTRACUT-S)制作超薄切片然后用四氧化钨进行电子染色,使用株式会社日立制作所制造的透射型电子显微镜H-800NA。

[0084] 用于获得本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物的优选的制法包含混合甲基丙烯酸系树脂(A)和聚乙烯醇缩醛树脂(B),优选在熔融条件下混合,然后将树脂温度升高到160°C以上,之后冷却到树脂温度为120°C以下的工序。

[0085] 另一优选的制法包含在 140℃ 以上的树脂温度下熔融混练甲基丙烯酸系树脂 (A) 和聚乙烯醇缩醛树脂 (B), 然后冷却到树脂温度为 120℃ 以下的工序。

[0086] 特别优选的制法是, 在 160℃ 以上的树脂温度下熔融混练甲基丙烯酸系树脂 (A) 和聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 的工序中, 包含施加剪切速度为 100sec^{-1} 以上的剪切的阶段和使剪切的剪切速度为 50sec^{-1} 以下的阶段分别进行至少 2 次的工序。

[0087] 甲基丙烯酸系树脂 (A) 和聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 的熔融混练优选使用单轴挤出机、双轴挤出机、班伯里混合机、布拉班德混合机、开炼机、捏合机等公知的混练机来进行。在这些混练机中, 优选双轴挤出机, 因为甲基丙烯酸系树脂 (A) 容易形成连续相, 生产性优异。

[0088] 熔融混练时的树脂温度优选为 140℃ 以上, 更优选为 140 ~ 270℃, 特别优选为 160 ~ 250℃。

[0089] 对于熔融混练时对丙烯酸系热塑性树脂组合物施加的剪切, 优选剪切速度为 100sec^{-1} 以上, 更优选为 200sec^{-1} 以上。

[0090] 在本发明的制法中, 升温到树脂温度为 160℃ 以上, 或在树脂温度为 140℃ 以上进行熔融混练后, 冷却到树脂温度为 120℃ 以下的温度。优选冷却是通过将熔融状态的料束浸入贮有冷水的槽中等方法, 以比自然放置冷却更快的方式进行。通过快速冷却, 甲基丙烯酸系树脂 (A) 形成连续相, 并且甲基丙烯酸系树脂 (A) 和聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 变得容易达到部分相溶或完全相溶。进一步, 分散相的尺寸变得非常小。分散相的尺寸通常为 200nm 以下, 优选为 100nm 以下, 特别优选为 50nm 以下。

[0091] 必要时, 也可以在本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物中添加各种添加剂, 例如抗氧化剂、稳定剂、润滑剂、加工助剂、防静电剂、着色剂、耐冲击助剂、发泡剂、填充剂、消光剂等。还有, 从丙烯酸系热塑性树脂组合物的力学性能和表面硬度方面考虑, 优选不大量添加软化剂和增塑剂。

[0092] 进一步, 还可以添加用于提高耐候性的紫外线吸收剂。紫外线吸收剂的种类没有特别的限制, 优选苯并三唑系、二苯甲酮系、或三嗪系物质。紫外线吸收剂的添加量相对于丙烯酸系热塑性树脂组合物通常为 0.1 ~ 10 质量%, 优选为 0.1 ~ 5 质量%, 更优选为 0.1 ~ 2 质量%。

[0093] 还有, 被添加到本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物中的上述添加剂, 可以添加到作为原料的甲基丙烯酸系树脂 (A) 和 / 或聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 中, 也可以在制造丙烯酸系热塑性树脂组合物时进行添加, 还可以在成型丙烯酸系热塑性树脂组合物时进行添加。

[0094] 本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物可以作为, 例如颗粒状及粉体状的成型材料而使用。可以使用该成型材料, 通过实施挤出成型、注射成型、真空成型、压力成型、吹塑成型、传递成型、旋转成型、粉末搪塑成型等公知的成型方法来制造各种成型体。

[0095] 本发明的优选方式的丙烯酸系热塑性树脂组合物按照 JIS K7136, 用厚度 4mm 的试验片测定时的浊度为 0.3% 以下。

[0096] T 模法、流延法、膨胀法等对丙烯酸系热塑性树脂组合物施加高剪切力的熔融挤出成型法及注射成型法可以得到透明性优异、具有改善的韧性、耐冲击性优异、操作性优异、韧性和表面硬度或与刚性的平衡性优异、拉伸时、弯曲时或受到冲击时不容易发生白化的

成型体,因此是优选的。特别是为了得到膜状成型体,从经济性方面考虑优选 T 模法。

[0097] 对丙烯酸系热塑性树脂组合物进行熔融成型时,优选的树脂温度为 160 ~ 270℃。成型后,与自然放置冷却成型体相比,优选进行快速冷却。例如,优选将刚挤出的膜状成型体与冷却辊接触进行快速冷却。通过这种快速冷却,可以得到甲基丙烯酸系树脂 (A) 形成连续相,并且甲基丙烯酸系树脂 (A) 和聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 部分相溶或完全相溶的成型体。

[0098] 本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物及其形成的成型体,可以做为各种用途的部件。作为具体用途,例如可以列举广告塔、看台广告牌、侧面广告牌、横梁广告牌、屋顶广告牌等广告牌部件及标记膜;陈列柜、分隔板、店铺显示器等显示器部件;荧光灯罩、气氛照明灯罩、灯罩、透光天花板、透光壁、吊灯等照明器件;家具、悬架、镜子等内部部件;门、拱顶、安全窗玻璃、间隔、阶梯护板、阳台护板、娱乐用建筑物的屋顶等建筑用部件;飞机风挡、飞行员用遮阳帽、摩托车、汽艇风挡、公共汽车用遮光板、汽车用侧遮光板、后遮光板、头翼、头灯罩、汽车内部装饰材料、保险杠等汽车外部安装材料等运输器相关部件;音响影像用铭牌、立体声装置罩壳、电视保护罩、自动售货机、移动电话、个人电脑等电子设备器件;恒温箱、X 射线装置部件等医疗器件;机器罩、仪表罩、实验装置、规尺、表盘、观察窗等机器相关部件;液晶保护板、导光板、导光膜、菲涅耳透镜、柱状透镜、各种显示器的前面板、散射板等光学相关器件;道路标识、指示牌、曲面镜、隔音壁等交通相关部件;其它有温室、大型水槽、水箱、浴室部件、表盘、浴缸、公共厕所、桌垫、游艺器件、玩具、焊接时面部保护用罩;个人电脑、移动电话、家具、自动售货机、浴室部件等上使用的表面材料等。

[0099] 如果使用本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物,由于韧性、耐冲击性、表面硬度及刚性的平衡性优异,容易操作,并且拉伸时、弯曲时和 / 或受到冲击时不发生白化,因此可以得到设计性优异的成型体。如果将由本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物形成的膜状或片状成型体通过粘接、层压、嵌入成型、或模内成型等成型在由钢材、塑料片、木材、玻璃等形成的基材上,可以提高这些基材的设计性,另外也可以保护基材。进一步,通过在复合于基材上的本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物上照射紫外线 (UV) 或电子束 (EB) 而付与固化而成的涂层,可进一步提高设计性和保护性。通过将本发明的丙烯酸系热塑性树脂组合物与由钢材、塑料、木材、玻璃等形成的基材进行共挤出,可以提高基材的设计性。另外,还可以利用优异的设计性,适宜地用于壁纸;汽车内部装饰材料的表面;保险杠等汽车外部装饰材料表面;移动电话表面;家具表面;个人电脑表面;自动售货机表面;浴缸等浴室部件表面等。

[0100] 实施例

[0101] 以下列出实施例,对本发明进行更具体地说明,但本发明不受这些实施例的限定。还有,实施例中的“份”除非特别指出,表示“质量份”,“%”除非特别指出,表示“质量%”。

[0102] 丙烯酸系热塑性树脂组合物等成型材料的物性评价按以下方法进行。

[0103] (1) 重均分子量

[0104] 使用四氢呋喃作为溶剂,在昭和电工株式会社制造的 Shodex (商标)GPCSYSTEM11 上,连接作为凝胶渗透色谱用柱的 Shodex (商标)KF-806L,使用 Shodex (商标)差示折射率检测器 RI-101 作为检测器,进行测定。试样溶液是通过精确称量 3mg 聚合物,将其溶解在 3ml 四氢呋喃中,并用 0.45 μm 的膜过滤器进行过滤而制备的。将测定时的温度设定为

40℃,流量设定为 1.0ml/min,基于用 POLYMER LABORATORIES 制标准聚甲基丙烯酸甲酯制作的标准曲线,算出作为聚甲基丙烯酸甲酯换算分子量的重均分子量 (Mw)。

[0105] (2) 用电子显微镜观察形态

[0106] 将丙烯酸系热塑性树脂组合物熔融混练后,冷却。使用超薄切片机 (RICA 公司制造的 Reichert ULTRACUT-S) 制作超薄切片。用四氧化钨对该切片进行电子染色,制作试样。对丙烯酸系热塑性树脂组合物中的聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 部分进行染色。使用株式会社日立制作所制造的透射型电子显微镜 H-800NA 观察这样制作的试样的形态。所观察的形态中非染色部分 (甲基丙烯酸系树脂 (A)) 形成连续相时评价为○,甲基丙烯酸系树脂 (A) 为不连续时评价为×。另外,测定被染色的聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 部分的分散粒子平均直径。

[0107] (3) 拉伸试验中的弹性模量、屈服点拉伸率、断裂伸长率、韧性及白化状态的观察

[0108] 用 Dumb Bell Ltd. 制造的 Super Dumbbell Cutter 对厚度为 120 ~ 200 μm 的薄膜成型体进行冲切,得到 JIS K6251 中记载的 2 号哑铃形状的试验片。使用株式会社岛津制作所制作的 AutographAG-5000B,按 5mm/min 的拉伸速度对该试验片进行拉伸,测定拉伸弹性模量、屈服点伸长率及断裂伸长率。

[0109] 韧性用直到试验片断裂时所需要的能量进行评价。还有,本发明中的韧性是指以本实施例为代表的那种在比较慢的变形速度下的物性。

[0110] 白化状态是通过目视观察断裂的试验片来进行评价。试验片长度方向的进行白化部分的长度为 10mm 以上时评价为×,为 1mm 以上且不足 10mm 时评价为△,不足 1mm 时评价为○,完全没有观察到白化时评价为◎。

[0111] (4) 撕裂试验中的撕裂强度及白化状态的观察

[0112] 用 Dumb Bell Ltd. 制造的 Super Dumbbell Cutter 对厚度为 120 ~ 200 μm 的薄膜成型体进行冲切,得到按照 JIS K6252 标准的有切口的角铁形试验片。使用株式会社岛津制作所制作的 AutographAG-5000B,按 5mm/min 的撕裂速度对试验片进行撕裂,通过对此时的最大撕裂强度用试验片厚度进行换算而求出撕裂强度 (单位 :N/mm)。

[0113] 白化状态是通过目视观察撕裂的试验片来进行评价。试验片长度方向的进行白化部分的长度为 10mm 以上时评价为×,为 1mm 以上且不足 10mm 时评价为△,不足 1mm 时评价为○,完全没有观察到白化时评价为◎。

[0114] (5) 耐冲击性

[0115] 获得长 25mm×宽 25mm×厚 200 μm 的膜。使用东洋精机社制造的 DUPON 冲击试验机 (No. C-351601602),使用 0.3 ~ 1.0kg 的锤进行落球冲击试验。求出落球未导致膜破碎的最大冲击 (单位 :J)。还有,可以从试验中使用的锤的重量 (单位 :kg) 和下落距离 (单位 :m),按下述算式计算出施加到膜上的冲击 (单位 :J)。

[0116] 施加到膜的冲击 [J] = 锤的重量 [kg] × 重力加速度 [m/s²] × 下落距离 [m]

[0117] (6) 表面硬度

[0118] 按照 JIS K5600-5-4,使用东洋精机社制造的铅笔硬度试验机 (No. C-282700200) 测定厚度为 200 μm 的薄膜成型体的铅笔硬度。

[0119] (7) 主分散峰温度 (T_α)

[0120] 用株式会社レオロジー制造的 DVE RHEOSPECTOLER DVE-V4,按夹头间距 10mm,正弦波振动 10Hz 及升温速度 3℃/min 的条件测定长 20mm×宽 3mm×厚 200 μm 的试验片,求

出损耗角正切 ($\tan \delta$) 的主分散峰温度 ($T\alpha$)。

[0121] (8) 浊度

[0122] 按照 JIS K7136, 使用日本电色工业社制造的浊度计 NDH5000 测定长 10mm × 宽 10mm × 厚 4mm 的试验片, 求出浊度。

[0123] (9) 可见光透过率

[0124] 使用株式会社岛津制作所制造的 UV-VIS-NIR SPECTROPHOTOMETER Solidespec-3700, 测定厚度为 200 μm 的膜从波长 380nm 至 780nm 的透光率, 按照 JIS R3106 算出可见光透过率。

[0125] 制造例 1 (甲基丙烯酸系树脂)

[0126] 通过本体聚合法, 制作由表 1 所示比例的甲基丙烯酸甲酯单元及丙烯酸甲酯单元组成的甲基丙烯酸系树脂。甲基丙烯酸系树脂的重均分子量 (M_w) 及主分散峰温度 $T\alpha_A$ 示于表 1 中。

[0127] 表 1

	甲基丙烯酸甲酯 [质量%]	丙烯酸甲酯 [质量%]	重均分子量 (M_w)	主分散峰温度 $T\alpha_A$ [°C]
[0128] A-1	91.0	9.0	100000	128
A-2	94.0	6.0	140000	128
A-3	96.5	3.5	90000	135
A-4	99.3	0.7	120000	140

[0129] 制造例 2 (聚乙烯醇缩醛树脂)

[0130] 在溶解了聚乙烯醇树脂的水溶液中, 添加规定量的丁醛和 / 或乙醛及盐酸, 搅拌进行缩醛化, 使树脂析出。按公知方法进行水洗, 直到 $\text{pH} = 6$ 。然后添加到呈碱性的水性介质中, 搅拌形成悬浮。再进行水洗直到 $\text{pH} = 7$ 。干燥至挥发成分为 1.0%, 从而得到具有表 2 所示重复单元组成的聚乙烯醇缩醛树脂。

[0131] 对于聚乙烯醇缩醛树脂的组成, 通过测定 ^{13}C -NMR, 算出用碳原子数为 4 以上的醛进行缩醛化的乙烯醇单元相对于全部重复单元的摩尔% ($k_{(BA)}$)、用碳原子数为 3 以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元相对于全部重复单元的摩尔% ($k_{(AA)}$)、未缩醛化的乙烯醇单元相对于全部重复单元的摩尔% ($k_{(VA)}$)、醋酸乙烯酯单元相对于全部重复单元的摩尔% ($k_{(AV)}$)。

[0132] 表 2

[0133]

	聚乙烯醇树脂的物性		缩醛化中使用的醛		聚乙烯醇缩醛树脂的物性					
	粘均聚合度	皂化度[摩尔%]	碳原子数为4以上	碳原子数为3以下	$k_{(BA)}$ [摩尔%]	$k_{(AA)}$ [摩尔%]	$k_{(BA)}/k_{(AA)}$	$k_{(VA)}$ [摩尔%]	$k_{(AV)}$ [摩尔%]	主分散峰温度 T_{α_B} [°C]
B-1	1000	99	丁醛	乙醛	47.1	19.2	71.0/29.0	32.4	1.2	94
B-2	1700	99	丁醛	乙醛	25.0	52.6	32.2/67.8	21.7	0.7	106
B-3	2400	99	丁醛	乙醛	27.5	47.8	36.5/63.5	23.4	1.3	106
B-4	2400	99	丁醛	乙醛	28.9	44.8	39.2/60.8	25.2	1.1	104
B-5	2400	99	-	乙醛	-	81.2	0/100	18.1	0.7	124
B-6	1000	99	丁醛	-	64.5	-	100/0	34.1	1.4	86
B-7	1000	99	丁醛	乙醛	55.6	5.8	90.6/9.4	37.3	1.3	90
B-8	1700	99	丁醛	乙醛	66.5	3.5	95.0/5.0	28.7	1.3	90
B-9	1700	99	丁醛	乙醛	24.0	36.0	40.0/60.0	38.7	1.3	108

[0134] 实施例 1

[0135] 使用东洋精机制造的 LABO PLASTOMILL 2D30W2 双轴挤出机, 在滚筒温度为 230°C、螺杆转数 100rpm 下对甲基丙烯酸系树脂 (A-1) 75 份及聚乙烯醇缩醛树脂 (B-1) 25 份进行混练, 得到丙烯酸系热塑性树脂组合物。混练刚完成时的树脂温度为 260°C。观察得到的丙烯酸系热塑性树脂组合物的形态, 这些结果示于表 3 中。

[0136] 进一步通过使用东洋精机制造的 LABO PLASTOMILL D2025 对得到的丙烯酸系热塑性树脂组合物颗粒进行挤出成型, 从而制造薄膜试样。其物性评价结果示于表 3 中。

[0137] 实施例 2 ~ 5

[0138] 使用聚乙烯醇缩醛树脂 (B-2) ~ (B-5) 代替聚乙烯醇缩醛树脂 (B-1), 除此之外, 通过与实施例 1 相同的方法得到丙烯酸系热塑性树脂组合物。按与实施例 1 相同的方法进行所得到的丙烯酸系热塑性树脂组合物的物性评价、形态观察。这些结果示于表 3 中。

[0139] 实施例 6 ~ 7

[0140] 使用聚乙烯醇缩醛树脂 (B-2) 代替聚乙烯醇缩醛树脂 (B-1), 使用甲基丙烯酸系树脂 (A-2) 或 (A-3) 代替甲基丙烯酸系树脂 (A-1), 除此之外, 通过与实施例 1 相同的方法得到丙烯酸系热塑性树脂组合物。按与实施例 1 相同的方法进行所得到的丙烯酸系热塑性树脂组合物的物性评价、形态观察。这些结果示于表 3 中。

[0141] 表 3

[0142]

	实施例						
	1	2	3	4	5	6	7
甲基丙烯酸系树脂							
A-1	75	75	75	75	75	-	-
A-2	-	-	-	-	-	75	-
A-3	-	-	-	-	-	-	75
聚乙烯醇缩醛树脂							
B-1	25	-	-	-	-	-	-
B-2	-	25	-	-	-	25	25
B-3	-	-	25	-	-	-	-
B-4	-	-	-	25	-	-	-
B-5	-	-	-	-	25	-	-
形态							
非染色部分的状态	○	○	○	○	○	○	○
染色部分的平均直径[nm]	300	40	30	50	25	30	25
拉伸试验							
弹性模量[MPa]	3600	3700	3700	3700	3700	3600	3600
屈服点拉伸率[%]	2.6	2.9	2.9	2.8	3.2	3.1	3.1
断裂伸长率[%]	6.4	7.0	7.6	11	14	13	10
韧性[kJ/m ³]	3000	3400	3900	5400	6500	7300	5000
白化状态	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
撕裂试验							
撕裂强度[N/mm]	69	83	89	98	98	86	81
白化状态	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
落球冲击试验[J]	1.03	1.72	1.72	1.72	2.94	2.45	2.45
表面硬度	H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
主分散峰温度[°C]							
T _{αA}	128	128	128	128	128	128	135
T _{αAP}	126	120	120	124	126	120	124
T _{αBP}	88	120	120	124	126	120	124
T _{αB}	94	106	106	104	124	106	106
浊度[%]	0.6	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
可见光透过率[%]	92.4	92.5	92.5	92.5	92.5	92.4	92.5

[0143] 实施例 8 ~ 12

[0144] 按表 4 所示比例使用甲基丙烯酸系树脂 (A-4) 及聚乙烯醇缩醛树脂 (B-2) 代替甲基丙烯酸系树脂 (A-1) 及聚乙烯醇缩醛树脂 (B-1), 除此之外, 通过与实施例 1 相同的方法得到丙烯酸系热塑性树脂组合物。按与实施例 1 相同的方法进行所得到的丙烯酸系热塑性树脂组合物的物性评价、形态观察。这些结果示于表 4 中。

[0145] 表 4

	实施例				
	8	9	10	11	12
甲基丙烯酸系树脂					
A-4	75	80	70	60	50
聚乙烯醇缩醛树脂					
B-2	25	20	30	40	50
形态					
非染色部分的状态	○	○	○	○	○
染色部分的平均直径[mm]	25	25	25	25	25
拉伸试验					
弹性模量[MPa]	3500	3400	3400	3100	2800
屈服点拉伸率[%]	3.2	3.8	3.3	3.2	3.0
断裂伸长率[%]	12	11	18	27	45
韧性[kJ/m ³]	6200	6000	9300	19800	27500
白化状态	◎	◎	◎	◎	◎
撕裂试验					
撕裂强度[N/mm]	86	50	71	71	71
白化状态	◎	◎	◎	◎	◎
落球冲击试验[J]	2.94	2.45	3.92	4.41	4.41
表面硬度	2H	2H	2H	H	H
主分散峰温度[°C]					
T _{αA}	140	140	140	140	140
T _{αAP}	124	128	122	118	114
T _{αBP}	124	128	122	118	114
T _{αB}	106	106	106	106	106
浊度[%]	0.3	0.2	1.2	4.5	9.9
可见光透过率[%]	92.5	92.5	91.7	83.4	73.3

[0146]

[0147] 比较例 1 ~ 4

[0148] 使用聚乙烯醇缩醛树脂 (B-6) ~ (B-9) 代替聚乙烯醇缩醛树脂 (B-1), 除此之外, 通过与实施例 1 相同的方法得到丙烯酸系热塑性树脂组合物。按与实施例 1 相同的方法进行所得到的丙烯酸系热塑性树脂组合物的物性评价、形态观察。这些结果示于表 5 中。

[0149] 比较例 5 ~ 8

[0150] 使用仅由甲基丙烯酸系树脂 (A-1) ~ (A-4) 组成的树脂材料代替由实施例 1 得到的丙烯酸系热塑性树脂组合物, 除此之外, 按与实施例 1 相同的方法制作试验片。进行所得到的试验片的物性评价、形态观察。这些结果示于表 5 中。

[0151] 表 5

	比较例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
甲基丙烯酸系树脂								
A-1	75	75	75	75	100	—	—	—
A-2	—	—	—	—	—	100	—	—
A-3	—	—	—	—	—	—	100	—
A-4	—	—	—	—	—	—	—	100
聚乙烯醇缩醛树脂								
B-6	25	—	—	—	—	—	—	—
B-7	—	25	—	—	—	—	—	—
B-8	—	—	25	—	—	—	—	—
B-9	—	—	—	25	—	—	—	—
形态								
非染色部分的状态	○	○	○	○	—	—	—	—
染色部分的平均直径[nm]	600	500	500	400	—	—	—	—
拉伸试验								
弹性模量[MPa]	3400	3400	3400	3400	3600	3700	3600	3600
屈服点拉伸率[%]	—	—	3.0	3.0	—	—	—	—
断裂伸长率[%]	2.1	2.2	5.0	4.5	2.4	3.9	3.0	2.8
韧性[kJ/m ³]	800	800	2200	2200	900	1900	1300	1200
白化状态	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
撕裂试验								
撕裂强度[N/mm]	47	47	48	49	40	30	30	30
白化状态	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
落球冲击试验[J]	0.74	0.88	0.88	0.88	0.00	0.00	0.00	0.00
表面硬度	H	H	H	H	3H	3H	3H	3H
主分散峰温度[°C]								
T _{αA}	128	128	128	128	128	128	134	140
T _{αAP}	124	124	124	124	—	—	—	—
T _{αBP}	80	82	78	98	—	—	—	—
T _{αB}	86	90	90	108	—	—	—	—
浊度[%]	1.2	0.8	0.8	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2
可见光透过率[%]	92.4	92.4	92.4	92.4	92.5	92.5	92.5	92.5

[0152] 由以上结果可知,将用碳原子数为 4 以上的醛和碳原子数为 3 以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的合计相对于全部重复单元为 65 ~ 85 摩尔%,并且用碳原子数为 4 以上的醛进行缩醛化的乙烯醇单元和用碳原子数为 3 以下的醛进行缩醛化的乙烯醇单元的摩尔比为 90/10 ~ 0/100 的聚乙烯醇缩醛树脂 (B) 配入甲基丙烯酸系树脂 (A) 中所得到的丙烯酸系热塑性树脂组合物不但保持了透明性、高的表面硬度、高刚性、耐候性、耐热性等优点,而且韧性及耐冲击性得到了大幅度改进。