



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I633147 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 21 日

(21) 申請案號：103140576 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 24 日

(51) Int. Cl. : *C08L33/12 (2006.01)* *C08L53/00 (2006.01)*
B32B27/30 (2006.01) *C08J5/18 (2006.01)*

(30) 優先權：2013/11/25 日本 2013-242695

(71) 申請人：可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)
 日本

(72) 發明人：前田香織 MAEDA, KAORI (JP)；辻本拓哉 TSUJIMOTO, TAKUYA (JP)；高橋享
 TAKAHASHI, TORU (JP)

(74) 代理人：丁國隆

(56) 參考文獻：
 TW 201026772A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 52 頁

(54) 名稱

丙烯酸樹脂薄膜及其製造方法

(57) 摘要

本發明為一種丙烯酸樹脂薄膜，其包含 50~99 質量份的具有 80 質量%以上甲基丙烯酸甲酯單元的甲基丙烯酸樹脂(A)、以及 50~1 質量份的具有 40~90 質量%甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)與 10~60 質量%丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之嵌段共聚合物(B)(其中，甲基丙烯酸樹脂(A)與嵌段共聚合物(B)之合計為 100 質量份)，該甲基丙烯酸樹脂(A)之重量平均分子量 $Mw_{(A)}$ 、該甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)中之最大的重量平均分子量 $Mw_{(b1)}$ 、及該丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)中之最大的重量平均分子量 $Mw_{(b2)}$ 滿足下述(1)及(2)；(1) $0.5 \leq Mw_{(A)} / Mw_{(b1)} \leq 2.3$

(2) $30000 \leq Mw_{(b2)} \leq 120000$ 。

例如，專利文獻1中有提出一種將在丙烯酸烷酯聚合物的交聯粒子之存在下共聚合甲基丙烯酸烷酯與丙烯酸烷酯而成的核-殼型粒子(通稱：2層型的核-殼型粒子)與甲基丙烯酸樹脂摻合而成之丙烯酸樹脂薄膜。

【0005】該混摻2層型之核-殼型粒子的丙烯酸樹脂薄膜，一般而言，因為表面硬度低，所以為了其改善，有人提出通稱3層型之核-殼型粒子(專利文獻2)及混摻其之丙烯酸樹脂薄膜(專利文獻3、4)。若該丙烯酸樹脂薄膜之表面硬度變高，則薄膜之耐損傷性會提升，且作為保護薄膜變有利。

【0006】然後，因為核-殼型粒子本身係進行交聯，所以沒有流動性。因此，將核-殼型粒子混摻至甲基丙烯酸樹脂時，無法避免核-殼型粒子之一部分自經由製膜步驟(例如，使用T型模的熔融成形或是吹脹成形)成形的薄膜之表面突出，且前述將使丙烯酸樹脂薄膜之表面平滑性下降。

【0007】特別是3層型之核-殼型粒子，一般而言，與2層型之核-殼型粒子相比較不易變形，因此使用3層型之核-殼型粒子的丙烯酸樹脂薄膜，與使用2層型之核-殼型粒子相比，雖其表面硬度變高，但表面平滑性之下降為顯著。

【0008】薄膜的表面平滑性之下降，有使在製膜後切斷薄膜之際、將薄膜與基材貼合之際、或是在與基材貼合後去除不要部分(毛邊)之際等之薄膜的斷裂容易度增大的傾向。

又，在丙烯酸樹脂成形體，特別是在薄膜之表面形成由金屬及/或金屬氧化物所構成的層時，成形體之表面平滑性會造成非常重要的影響。亦即，成形體之表面平滑性會直接影響在其表面形成之由金屬及/或金屬氧化物所構成的層之表面平滑性，進而影響積層體之處理性或鏡面光澤等之設計專利性。

再者，在利用射出成形同時貼合法，以形成包含金屬及/或金屬氧化物的層之丙烯酸樹脂成形體裝飾其他樹脂表面時，丙烯酸樹脂成形體之表面平滑性也低，因此表面光澤會明顯地下降。

【0009】 又，將包含核殼型粒子的薄膜二次加工之際，有折曲、因施加熱而白化，且外觀受損之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

[專利文獻 1] 日本特公昭 56-27378 號公報

[專利文獻 2] 日本特公昭 55-27576 號公報

[專利文獻 3] 日本特開平 10-279766 (專利 3287255 號公報)

[專利文獻 4] 日本特開平 11-147237 (專利 3287315 號公報)

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0011】 本發明之目的在於提供一種透明性、表面硬度、表面平滑性等均優異，且在延伸時、折曲時、施加

衝擊時、加熱時白化均小的丙烯酸樹脂薄膜。

[解決課題之手段]

【0012】本案發明人進行仔細探討的結果，達到完成包含以下態樣的發明。

【0013】[1]；一種丙烯酸樹脂薄膜，其包含50~99質量份的具有80質量%以上源自甲基丙烯酸甲酯之結構單元的甲基丙烯酸樹脂(A)、以及50~1質量份的具有40~90質量%甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)與10~60質量%丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之嵌段共聚合物(B)(其中，甲基丙烯酸樹脂(A)與嵌段共聚合物(B)之合計為100質量份)，

該甲基丙烯酸樹脂(A)之重量平均分子量 $Mw_{(A)}$ 、該甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)中之最大的重量平均分子量 $Mw_{(b1)}$ 、及該丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)中之最大的重量平均分子量 $Mw_{(b2)}$ 滿足下述(1)及(2)；

$$(1) 0.5 \leq Mw_{(A)} / Mw_{(b1)} \leq 2.3$$

$$(2) 30000 \leq Mw_{(b2)} \leq 120000。$$

【0014】[2]；如[1]記載之丙烯酸樹脂薄膜，其中該嵌段共聚合物(B)之折射率為1.485~1.495。

[3]；如[1]或[2]記載之丙烯酸樹脂薄膜，其中該丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)包含50~90質量%源自丙烯酸烷酯之結構單元與50~10質量%源自(甲基)丙烯酸芳香族酯之結構單元。

[4]；如[1]~[3]中任一項記載之丙烯酸樹脂薄膜，其中表面粗度為1.5nm以下。

[5]；如[1]~[4]中任一項記載之丙烯酸樹脂薄膜，其

中表面之鉛筆硬度為HB以上。

【0015】 [6]；如[1]~[5]中任一項記載之丙烯酸樹脂薄膜，其係於至少一面實施印刷。

[7]；一種積層薄膜，其係於如[1]~[6]中任一項記載之丙烯酸樹脂薄膜之至少一方的面具備由金屬及/或金屬氧化物所構成的層、或熱可塑性樹脂層或是基材層而成。

[8]；一種積層體，其係將如[1]~[6]中任一項記載之丙烯酸樹脂薄膜或如[7]記載之積層薄膜設置於表面。

【0016】 [9]；一種丙烯酸樹脂薄膜之製造方法，其係藉由包含將構成甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)之單體聚合的步驟、以及將構成丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之單體聚合的步驟而製造具有40~90質量%甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)與10~60質量%丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)的嵌段共聚合物(B)，且利用熔融混練50~99質量份的具有80質量%以上源自甲基丙烯酸甲酯之結構單元的甲基丙烯酸樹脂(A)、以及50~1質量份的該嵌段共聚合物(B)(其中，甲基丙烯酸樹脂(A)與嵌段共聚合物(B)之合計為100質量份)，將得到的甲基丙烯酸樹脂組成物成形，

該甲基丙烯酸樹脂(A)之重量平均分子量 $Mw_{(A)}$ 、該甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)中之最大的重量平均分子量 $Mw_{(b1)}$ 、及該丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)中之最大的重量平均分子量 $Mw_{(b2)}$ 滿足下述(1)及(2)；

$$(1) 0.5 \leq Mw_{(A)} / Mw_{(b1)} \leq 2.3$$

$$(2) 30000 \leq Mw_{(b2)} \leq 120000。$$

[發明之效果]

【0017】本發明的丙烯酸樹脂薄膜，係為透明性、表面硬度、表面平滑性等均優異，且在延伸時、折曲時、加熱時白化均小的薄膜。本發明的丙烯酸樹脂薄膜，可活用該優異的特徵，並適當用於設計專利性之需要的製品或光學用途。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】**[實施發明之形態]**

【0018】本發明的丙烯酸樹脂薄膜包含甲基丙烯酸樹脂(A)與嵌段共聚合物(B)。再者，以下有時將甲基丙烯酸樹脂(A)、嵌段共聚合物(B)與任意成分之混合物稱為甲基丙烯酸樹脂組成物。

【0019】用於本發明的甲基丙烯酸樹脂(A)，其源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元之比例為80質量%以上，較佳為90質量%以上。又，甲基丙烯酸樹脂(A)，其源自甲基丙烯酸甲酯以外之單體的結構單元之比例為20質量%以下，較佳為10質量%以下。

【0020】作為該甲基丙烯酸甲酯以外之單體，可舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十五酯、丙烯酸十二酯；丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧乙酯、丙

烯酸 2-羥乙酯、丙烯酸 2-乙氧乙酯、丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸烯丙酯；丙烯酸環己酯、丙烯酸降莖烯酯、丙烯酸異莖酯等之丙烯酸酯；甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸異戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸十五酯、甲基丙烯酸十二酯；甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸 2-羥乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧乙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯；甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸降莖烯酯、甲基丙烯酸異莖酯等之甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸酐、馬來酸、衣康酸等之不飽和羧酸；乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-辛烯等之烯烴；丁二烯、異戊二烯、月桂油烯(myrcene)等之共軛二烯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、m-甲基苯乙烯等之芳香族乙烯化合物；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、乙烯吡啶、乙烯酮、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等。

【0021】甲基丙烯酸樹脂(A)之立體規則性，並沒有特別限制，例如，亦可使用具有同排(isotactic)、雜排(heterotactic)、對排(syndiotactic)等之立體規則性者。

【0022】甲基丙烯酸樹脂(A)之重量平均分子量 $M_{w(A)}$ 較佳為 30,000 以上 180,000 以下，更佳為 40,000 以上 150,000 以下，特佳為 50,000 以上 130,000 以下。若 $M_{w(A)}$

小，有自得到的甲基丙烯酸樹脂組成物得到的成形品之耐衝擊性或韌性下降的傾向。若 $M_{w(A)}$ 大，有甲基丙烯酸樹脂組成物之流動性下降且成形加工性下降的傾向。

【0023】 甲基丙烯酸樹脂 (A) 的重量平均分子量 $M_{w(A)}$ 與數目平均分子量 $M_{n(A)}$ 之比、 $M_{w(A)}/M_{n(A)}$ (以下有時將重量平均分子量與數目平均分子量之比 (重量平均分子量/數目平均分子量) 稱為「分子量分布」)，較佳為 1.03 以上 2.6 以下，更佳為 1.05 以上 2.3 以下，特佳為 1.2 以上 2.0 以下。若分子量分布小，有甲基丙烯酸樹脂組成物之成形加工性下降的傾向。若分子量分布大，有自甲基丙烯酸樹脂組成物得到的成形品之耐衝擊性下降，且變脆的傾向。

再者， $M_{w(A)}$ 及 $M_{n(A)}$ 為以 GPC (膠體滲透層析) 測定的標準聚苯乙烯換算值。

又，甲基丙烯酸樹脂之分子量或分子量分布，可藉由調整聚合起始劑及鏈轉移劑之種類或量等而控制。

【0024】 甲基丙烯酸樹脂，可藉由將包含 80 質量% 以上甲基丙烯酸甲酯的單體 (混合物) 聚合而得到。

【0025】 本發明亦可使用市售品作為甲基丙烯酸樹脂 (A)。作為該市售的甲基丙烯酸樹脂，可舉出例如，「PARAPET H1000B」(MFR：22g/10分鐘 (230°C、37.3N))、
「PARAPET GF」(MFR：15g/10分鐘 (230°C、37.3N))、
「PARAPET EH」(MFR：1.3g/10分鐘 (230°C、37.3N))、
「PARAPET HRL」(MFR：2.0g/10分鐘 (230°C、37.3N))、
「PARAPET HRS」(MFR：2.4g/10分鐘 (230°C、37.3N))

及「PARAPET G」(MFR: 8.0g/10分鐘(230°C、37.3N))[均為商品名、kuraray股份有限公司製]等。

【0026】使用於本發明的嵌段共聚合物(B)係具有甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)與丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)。嵌段共聚合物(B)，可僅具有1個甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)，亦可具有多個。又，嵌段共聚合物(B)，可僅具有1個丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)，亦可具有多個。

【0027】甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)為將源自甲基丙烯酸酯之結構單元作為主要構成單元者。甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)之源自甲基丙烯酸酯的結構單元之比例，較佳為80質量%以上，更佳為90質量%以上，特佳為95質量%以上，最佳為98質量%以上。

【0028】作為該甲基丙烯酸酯，可舉出例如，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸異戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十五酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸異苧酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苜酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸2-羥乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧乙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯等。該等之中，從提升透明性、耐熱性之觀點，甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸異苧

酯等之甲基丙烯酸烷酯較佳，甲基丙烯酸甲酯更佳。藉由將該等甲基丙烯酸酯單獨1種或組合2種以上而聚合，可形成甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)。

【0029】甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)，在不妨礙本發明之目的及效果的範圍內，亦可包含源自甲基丙烯酸酯以外之單體的結構單元。甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)所包含之源自甲基丙烯酸酯以外的單體之結構單元的比例，較佳為20質量%以下，更佳為10質量%以下，特佳為5質量%以下，最佳為2質量%以下之範圍。

【0030】作為該甲基丙烯酸酯以外之單體，可舉出例如，丙烯酸酯、不飽和羧酸、芳香族乙烯化合物、烯烴、共軛二烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、乙酸乙烯酯、乙烯吡啶、乙烯酮、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等。藉由將該等甲基丙烯酸酯以外之單體單獨1種或組合2種以上而與前述甲基丙烯酸酯共聚合，可形成甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)。

【0031】從提高甲基丙烯酸樹脂組成物之透明性的觀點，甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)係以折射率成為1.485~1.495之範圍的聚合物構成。

【0032】甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)之重量平均分子量，較佳為5,000以上150,000以下，更佳為8,000以上120,000以下，特佳為12,000以上100,000以下。

【0033】在嵌段共聚合物(B)中有多個甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)時，構成各別之甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)的結構單元之組成比或分子量，可為相同，亦可

為不同。

【0034】 甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)中之最大的重量平均分子量 $M_{w(b1)}$ ，較佳為 12,000 以上 150,000 以下，更佳為 15,000 以上 120,000 以下，特佳為 20,000 以上 100,000 以下。嵌段共聚合物(B)中僅具有 1 個甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)時，該甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)之重量平均分子量會成為 $M_{w(b1)}$ 。又，在嵌段共聚合物(B)中具有多個甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)時，該多個甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)之重量平均分子量相同時，該重量平均分子量會成為 $M_{w(b1)}$ 。

【0035】 在使用於本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物中，甲基丙烯酸樹脂(A)的重量平均分子量 $M_{w(A)}$ 相對於 $M_{w(b1)}$ 之比，亦即， $M_{w(A)}/M_{w(b1)}$ 為 0.5 以上 2.3 以下，較佳為 0.6 以上 2.1 以下，更佳為 0.7 以上 1.9 以下。若 $M_{w(A)}/M_{w(b1)}$ 小於 0.5，則由甲基丙烯酸樹脂組成物製作的成形品之耐衝擊性下降，而且有表面平滑性下降的傾向。另一方面， $M_{w(A)}/M_{w(b1)}$ 過大時，有由甲基丙烯酸樹脂組成物製作的成形品之表面平滑性及霧度的溫度相依性惡化的傾向。 $M_{w(A)}/M_{w(b1)}$ 在前述範圍時，因為嵌段共聚合物(B)在甲基丙烯酸樹脂(A)中之分散粒徑變小，所以不論溫度變化均顯示低霧度，且在廣泛的溫度範圍中霧度之變化變小。

【0036】 從本發明之甲基丙烯酸樹脂組成物或由其所構成之成形品的透明性、表面硬度、成形加工性、表面平滑性之觀點，嵌段共聚合物(B)的甲基丙烯酸酯聚合物

嵌段(b1)之比例，較佳為40質量%以上90質量%以下，更佳為45質量%以上80質量%以下。在嵌段共聚合物(B)包含多個甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)時，上述之比例係基於全部的甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)之合計質量算出。

【0037】丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)為將源自丙烯酸酯之結構單元作為主要構成單元者。丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之源自丙烯酸酯的結構單元之比例，較佳為45質量%以上，更佳為50質量%以上，特佳為60質量%以上，最佳為90質量%以上。

【0038】作為該丙烯酸酯，可舉出例如，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十五酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸異苄酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧乙酯、丙烯酸2-羥乙酯、丙烯酸2-甲氧乙酯、丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸烯丙酯等。藉由將該等丙烯酸酯單獨1種或組合2種以上而聚合，可形成丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)。

【0039】丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)，在不妨礙本發明之目的及效果的範圍內，亦可包含源自丙烯酸酯以外之單體的結構單元。丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)所包含之源自丙烯酸酯以外的單體之結構單元的比例，較佳為55質量%以下，更佳為50質量%以下，特佳為40質量%以下，

最佳為10質量%以下。

【0040】作為該丙烯酸酯以外之單體，可舉出甲基丙烯酸酯、不飽和羧酸、芳香族乙烯化合物、烯烴、共軛二烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、乙酸乙烯酯、乙烯吡啶、乙烯酮、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等。藉由將該等丙烯酸酯以外之單體單獨1種或組合2種以上而與前述丙烯酸酯一起共聚合，可形成丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)。

【0041】從提升用於本發明之甲基丙烯酸樹脂組成物的透明性之觀點，丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)包含丙烯酸烷酯與(甲基)丙烯酸芳香族酯較為理想。

作為丙烯酸烷酯，可舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二酯等。該等之中，丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯較佳。

【0042】(甲基)丙烯酸芳香族酯意指丙烯酸芳香族酯或甲基丙烯酸芳香族酯，包含芳香環的化合物與(甲基)丙烯酸進行酯鍵結而成。作為該(甲基)丙烯酸芳香族酯，可舉出例如，丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧乙酯、丙烯酸苯乙烯酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸苯乙烯酯等。其中，甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、丙烯酸苄酯較為理想。

丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)包含丙烯酸烷酯與(甲基)丙烯酸芳香族酯時，該丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)較佳為

包含源自丙烯酸烷酯之結構單元50~90質量%與源自(甲基)丙烯酸芳香族酯之結構單元50~10質量%,更佳為包含源自丙烯酸烷酯之結構單元60~80質量%與源自(甲基)丙烯酸芳香族酯之結構單元40~20質量%。

【0043】從提高甲基丙烯酸樹脂組成物之透明性的觀點,丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)係以折射率成爲1.485~1.495之範圍的聚合物構成。

【0044】丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之重量平均分子量爲5,000以上120,000以下,較佳爲15,000以上110,000以下,更佳爲30000以上100,0000以下。

【0045】在嵌段共聚合物(B)中有多個丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)時,構成各別之丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)的結構單元之組成比或分子量,可爲相同,亦可爲不同。

【0046】丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)中之最大的重量平均分子量 $M_{w(b2)}$ 爲30,000以上120,000以下,較佳爲40,000以上110,000以下,更佳爲50,000以上100,0000以下。若 $M_{w(b2)}$ 小,則由甲基丙烯酸樹脂組成物製作的成形品之耐衝擊性有下降的傾向。另一方面,若 $M_{w(b2)}$ 大,由甲基丙烯酸樹脂組成物製作的成形品之表面平滑性有下降的傾向。嵌段共聚合物(B)中僅具有1個丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)時,該丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之重量平均分子量會成爲 $M_{w(b2)}$ 。又,在嵌段共聚合物(B)中具有多個丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)時,該多個丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之重量平均分子量相同時,該重量平均分子量會成爲 $M_{w(b2)}$ 。

【0047】再者，甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)之重量平均分子量及丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之重量平均分子量，係為在製造嵌段共聚合物(B)的過程中，在聚合中及聚合後進行取樣，由測定的中間生成物及最終生成物(嵌段共聚合物(B))之重量平均分子量算出的數值。

各重量平均分子量係為以GPC(膠體滲透層析)測定的標準聚苯乙烯換算值。

【0048】從透明性、表面硬度、成形加工性、表面平滑性之觀點，嵌段共聚合物(B)的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之比例，較佳為10質量%以上60質量%以下，更佳為20質量%以上55質量%以下。嵌段共聚合物(B)的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之比例在前述範圍內時，本發明之薄膜，其透明性、表面硬度、成形加工性、表面平滑性等均佳，且成為在安裝金屬蒸鍍層時，鏡面光澤性也佳的薄膜。在嵌段共聚合物(B)包含多個丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)時，上述之比例係基於全部的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之合計質量算出。

【0049】嵌段共聚合物(B)，根據甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)與丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之鍵結形態，並沒有特別限定。可舉出例如，甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)之一末端與丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之一末端相連者((b1)-(b2)結構之二嵌段共聚合物)；甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)的兩末端各別與丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之一末端相連者((b2)-(b1)-(b2)結構之三嵌段共聚合物)；丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)的兩末端各別與甲基丙烯酸酯聚

合物嵌段(b1)之一末端相連者((b1)-(b2)-(b1)結構之三嵌段共聚合物)等之甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)與丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)串聯相連的結構之嵌段共聚合物。

【0050】又，多個(b1)-(b2)結構的嵌段共聚合物之一末端相連形成放射狀結構的嵌段共聚合物([(b1)-(b2)-]_nX結構)；多個(b2)-(b1)結構的嵌段共聚合物之一末端相連形成放射狀結構的嵌段共聚合物([(b2)-(b1)-]_nX結構)；多個(b1)-(b2)-(b1)結構的嵌段共聚合物之一末端相連形成放射狀結構的嵌段共聚合物([(b1)-(b2)-(b1)-]_nX結構)；多個(b2)-(b1)-(b2)結構的嵌段共聚合物之一末端相連形成放射狀結構的嵌段共聚合物([(b2)-(b1)-(b2)-]_nX結構)等之星型嵌段共聚合物、或具有分支結構的嵌段共聚合物等。再者，在此X表示偶合劑殘基。

該等之中，二嵌段共聚合物、三嵌段共聚合物較佳，(b1)-(b2)結構之二嵌段共聚合物更佳。

【0051】又，嵌段共聚合物(B)，亦可為具有甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)及丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)以外之聚合物嵌段(b3)者。

構成聚合物嵌段(b3)之主要的結構單元為源自甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯以外之單體的結構單元。作為該單體，可舉出例如，乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-辛烯等之烯烴；丁二烯、異戊二烯、月桂油烯等之共軛二烯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、m-甲基苯乙烯等之芳香族乙烯化合物；乙酸乙烯酯、乙烯吡啶、

丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯酮、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、 ϵ -己內酯、戊內酯等。

【0052】該嵌段共聚合物(B)的甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)、丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)及聚合物嵌段(b3)之鍵結形態並沒有特別限定。作為包含甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)、丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)及聚合物嵌段(b3)的嵌段共聚合物(B)之鍵結形態，可舉出例如，(b1)-(b2)-(b1)-(b3)結構之嵌段共聚合物、(b3)-(b1)-(b2)-(b1)-(b3)結構之嵌段共聚合物等。在嵌段共聚合物(B)中有多個聚合物嵌段(b3)時，構成各別之聚合物嵌段(b3)的結構單元之組成比或分子量，可為相同，亦可為不同。

【0053】嵌段共聚合物(B)，視需要亦可在分子鏈中或分子鏈末端具有羥基、羧基、酸酐、胺基等之官能基。

【0054】嵌段共聚合物(B)之重量平均分子量 $M_{w(B)}$ ，較佳為52,000以上400,000以下，更佳為60,000以上300,000以下。

若嵌段共聚合物(B)之重量平均分子量小，則在熔融擠製成形中無法保持足夠的熔融張力，且難以得到良好的薄膜，而且得到之薄膜的斷裂強度等之力學物性有下降的傾向。另一方面，若嵌段共聚合物(B)之重量平均分子量大，則熔融樹脂之黏度變高，有在熔融擠製成形所得到的薄膜之表面產生細微的花紋之凹凸或起因於未熔融物(高分子量體)之團粒，且難以得到良好的薄膜之傾

向。

【0055】又，嵌段共聚合物(B)的分子量分布，較佳為1.0以上2.0以下，更佳為1.0以上1.6以下。藉由分子量分布在如前述的範圍內，可將本發明的丙烯酸樹脂薄膜之機械物性、耐熱性保持為高。

再者，重量平均分子量及數目平均分子量係為以GPC(膠體滲透層析)測定之標準聚苯乙烯換算的分子量。

【0056】前述嵌段共聚合物(B)之折射率，較佳為1.485~1.495，更佳為1.487~1.493。若折射率在該範圍內，則甲基丙烯酸樹脂組成物之透明性會變高。再者，在本說明書中「折射率」，如後述之實施例，意指在測定波長587.6nm(d線)測定的數值。

【0057】嵌段共聚合物(B)之製造方法，並沒有特別限定，可採用依據公知之手法的方法。例如，一般使用將構成各聚合物嵌段之單體活性聚合的方法。作為如前述的活性聚合之手法，例如，使用有機鹼金屬化合物作為聚合起始劑之在鹼金屬或鹼土金屬鹽等之磺酸鹽的存在下進行陰離子聚合的方法、使用有機鹼金屬化合物作為聚合起始劑之在有機鋁化合物的存在下進行陰離子聚合的方法、使用有機稀土金屬錯合物作為聚合起始劑進行聚合的方法、使用 α -鹵化酯化合物作為起始劑之在銅化合物的存在下進行自由基聚合的方法等。又，可舉出使用多元自由基聚合起始劑或多元自由基鏈轉移劑，使構成各嵌段之單體聚合，作為含有用於本發明之嵌段共聚合物(B)的混合物製造的方法等。該等之方法中，特別是

根據可以高純度得到嵌段共聚合物(B)，而且分子量或組成比之控制容易，並且為經濟，使用有機鹼金屬化合物作為聚合起始劑之在有機鋁化合物的存在下進行陰離子聚合的方法較為理想。

【0058】本發明的丙烯酸樹脂薄膜係包含50~99質量份的甲基丙烯酸樹脂(A)與50~1質量份的嵌段共聚合物(B)，較佳為包含55~90質量份的甲基丙烯酸樹脂(A)與45~10質量份的嵌段共聚合物(B)，更佳為包含70~88質量份的甲基丙烯酸樹脂(A)與30~12質量份的嵌段共聚合物(B)。

若丙烯酸樹脂薄膜之甲基丙烯酸樹脂(A)的含量相對於嵌段共聚合物(B)為少，則利用使用T型模的熔融擠製成形得到的薄膜之表面硬度有下降的傾向。

【0059】在使用於本發明之甲基丙烯酸樹脂組成物，在未損及本發明之效果的範圍，視需要亦可添加各種添加劑，例如，抗氧化劑、熱安定劑、潤滑劑、加工助劑、抗靜電劑、抗氧化劑、著色劑、耐衝擊助劑等。再者，從本發明的丙烯酸樹脂薄膜的力學物性及表面硬度之觀點，不大量添加發泡劑、填充劑、消光劑、光擴散劑、軟化劑或可塑劑較為理想。

【0060】抗氧化劑係為在氧存在下以其單體對樹脂之抗氧化劣化具有效果者。例如，可舉出磷系抗氧化劑、受阻酚系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑等。該等之抗氧化劑，可單獨1種或組合2種以上而使用。該等之中，從利用著色之光學特性的抗劣化效果之觀點，磷系抗氧化劑

或受阻酚系抗氧化劑較佳，磷系抗氧化劑與受阻酚系抗氧化劑之併用更佳。

併用磷系抗氧化劑與受阻酚系抗氧化劑時，其比例並沒有特別限制，但採用磷系抗氧化劑/受阻酚系抗氧化劑之質量比，較佳為1/5~2/1，更佳為1/2~1/1。

【0061】作為磷系抗氧化劑，可舉出2,2-亞甲基雙(4,6-二第三丁苯基)辛基亞磷酸酯(ADEKA公司製；商品名：ADK STAB HP-10)、參(2,4-二第三丁苯基)亞磷酸酯(BASF公司製；商品名：IRGAFOS168)等。

【0062】作為受阻酚系抗氧化劑，可舉出季戊四醇(pentaerythrityl)-肆〔3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯〕(BASF公司製；商品名IRGANOX1010)、十八基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯(BASF公司製；商品名IRGANOX1076)、3,9-雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷酸基螺環[5.5]十一烷(ADEKA公司製；商品名：ADK STAB PEP-36)等。

【0063】抗熱劣化劑為可藉由捕獲在實質上無氧之狀態下進一步實施高熱時產生的聚合物自由基，防止樹脂之熱劣化者。

作為該抗熱劣化劑，可舉出2-第三丁基-6-(3'-第三丁基-5'-甲基-羥基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(住友化學公司製；商品名Sumilizer GM)、2,4-二第三戊基-6-(3',5'-二第三戊基-2'-羥基- α -甲基苄基)苯基丙烯酸酯(住友化學公司製；商品名Sumilizer GS)等。

【0064】紫外線吸收劑係為具有吸收紫外線之能力的

化合物。紫外線吸收劑被稱為主要具有將光能量轉換為熱能量之機能的化合物。

作為紫外線吸收劑，可舉出二苯甲酮類、苯并三唑類、三吡類、苯甲酸酯類、水楊酸酯類、氰基丙烯酸酯類、草酸苯胺類、丙二酸酯類、甲脒類等。該等可單獨1種或組合2種以上而使用。該等之中，從抑制被紫外線照射導致的樹脂劣化之與樹脂的相容性之觀點，苯并三唑類、三吡類較為理想。

【0065】作為苯并三唑類，可舉出2,2'-亞甲基雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)6-(2H-苯并三唑-基)酚](旭電化工業(股)製；商品名ADK STAB LA-31)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)酚(Ciba Specialty Chemicals公司製；商品名TINUVIN329)、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-雙(1-甲基-1-苯乙基)酚(Ciba Specialty Chemicals公司製；商品名TINUVIN234)等。

作為三吡類，可舉出2,4-雙(2-羥基-4-丁氧苯基)-6-(2,4-丁氧苯基)-1,3,5-三吡(BASF公司製；商品名TINUVIN 460)等。

【0066】光安定劑被稱為主要具有捕獲利用光之氧化所生成的自由基之機能的化合物。作為適當的光安定劑，可舉出具有2,2,6,6-四烷基哌啶骨架的化合物等之受阻胺類。

【0067】高分子加工助劑係為在將甲基丙烯酸樹脂組成物成形之際，對厚度精度及薄膜化發揮效果的化合物。高分子加工助劑為通常可藉由乳化聚合法進行製造之

具有 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 的粒子徑之聚合物粒子。

該聚合物粒子，可為包含單一組成比及單一極限黏度之聚合物的單層粒子，而且亦可為包含組成比或極限黏度不同之2種以上的聚合物之多層粒子。其中，可舉出具有在內層具有低極限黏度之聚合物層，且在外層具有 5dl/g 以上之高極限黏度的聚合物層之2層結構的粒子做為較佳者。

【0068】高分子加工助劑，其極限黏度為 $3\sim 6\text{dl/g}$ 較佳。極限黏度若過小，成形性之改善效果低。極限黏度過大時，容易導致甲基丙烯酸樹脂組成物之熔融流動性下降。

【0069】作為高分子加工助劑之具體例，可適當使用Mitsubishi Rayon公司製METABLEN P530A、P550A、P570A、ROHM AND HAAS公司製PARALOID K125等。

【0070】又，使用於本發明的甲基丙烯酸樹脂組成物，在未損及本發明之效果的範圍內，可與甲基丙烯酸樹脂(A)及嵌段共聚合物(B)以外之其他的聚合物混合而使用。作為該其他的聚合物，可舉出聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚降莖烯等之聚烯烴樹脂；乙烯系離子聚合物；聚苯乙烯、苯乙烯-馬來酸酐共聚合物、耐衝擊性聚苯乙烯、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂等之苯乙烯系樹脂；甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚合物；聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等之聚酯樹脂；耐綸6、耐綸66、聚醯胺彈性體等之聚醯胺；聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二

氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚合物、聚縮醛、聚偏二氟乙烯、聚胺甲酸酯、改性聚苯醚、聚苯硫醚、聚矽氧改性樹脂；丙烯酸橡膠、聚矽氧橡膠；SEPS、SEBS、SIS等之苯乙烯系熱可塑性彈性體；IR、EPR、EPDM等之烯烴系橡膠等。

【0071】製備使用於本發明之熱可塑性聚合物組成物的方法，並沒有特別限制，但爲了提高構成該熱可塑性聚合物組成物之各成分的分散性，推薦例如，熔融混練而混合的方法。將甲基丙烯酸樹脂(A)及嵌段共聚合物(B)熔融混練的方法中，視需要可同時混合該等與添加劑，亦可將甲基丙烯酸樹脂(A)與添加劑一起混合後，與嵌段共聚合物(B)混合。混合操作，例如，可使用Kneader-Rudder、擠製機、混合輥、班布里混合機等之已知的混合或混練裝置進行。特別是從提升甲基丙烯酸樹脂(A)與嵌段共聚合物(B)之混練性、相溶性的觀點，使用雙軸擠製機較爲理想。混合/混練時的溫度，可因應使用的甲基丙烯酸樹脂(A)、嵌段共聚合物(B)等之熔融溫度等而適當調節，且可在通常110°C~300°C之範圍內的溫度進行混合。使用雙軸擠製機熔融混練時，從著色抑制之觀點，使用通氣管進行在減壓下之熔融混練、或在氮氣流下之熔融混練較爲理想。如前述進行，可以丸粒(pellet)、粉末等之任意的形態得到本發明的丙烯酸樹脂組成物。丸粒、粉末等之形態的丙烯酸樹脂組成物，可作爲成形材料適當使用。

又，將嵌段共聚合物(B)溶解於作爲甲基丙烯酸樹脂

(A)之單體單元的丙烯酸單體與甲苯等之溶媒的混合溶液，藉由聚合該丙烯酸單體，也可製備包含嵌段共聚合物(B)之用於本發明的熱可塑性聚合物組成物。

【0072】本發明的丙烯酸樹脂薄膜之製造，可使用T型模法、吹脹法、熔融流延法、輪壓(calender)法等之公知的方法進行。從可得到良好的表面平滑性、低霧度之薄膜的觀點，包含將前述熔融混練物以熔融狀態自T型模擠製，使其雙面與鏡面輥表面或鏡面輸送帶表面接觸成形的步驟之方法較為理想。此時使用的輥或輸送帶均為金屬製較佳。使如前述擠製的熔融混練物之雙面與鏡面接觸而製膜時，將薄膜雙面以鏡面輥或鏡面輸送帶加壓並夾持較為理想。利用鏡面輥或鏡面輸送帶之夾入壓力，高者較佳，作為線壓，10N/mm以上較佳，30N/mm以上更佳。

【0073】利用T型模法的製造方法之情況中，可使用附有單軸或雙軸擠製螺桿之擠壓機型熔融擠製裝置等。用以製造本發明之薄膜的熔融擠製溫度，較佳為200~300℃，更佳為220~270℃。又，使用熔融擠製裝置進行熔融擠製時，從著色抑制之觀點，使用通氣管，在減壓下進行熔融擠製，或者在氮氣流下進行熔融擠製較佳。

【0074】又，從可得到良好的表面平滑性、良好的表面光澤、低霧度之薄膜的觀點，使夾入薄膜的鏡面輥或鏡面輸送帶之至少一方的表面溫度成為60℃以上且使夾入薄膜的鏡面輥或鏡面輸送帶之雙方的表面溫度成為

130°C以下較佳。夾入薄膜的鏡面輥或鏡面輸送帶之雙方的表面溫度小於60°C時，得到的丙烯酸樹脂薄膜之表面平滑性、霧度有變不夠的傾向，至少一方的表面溫度超過130°C時，薄膜與鏡面輥或鏡面輸送帶過於緊密，因此在自鏡面輥或鏡面輸送帶撕除薄膜之際，薄膜表面容易變粗糙，且有得到的丙烯酸樹脂薄膜之表面平滑性變低，或者霧度變高的傾向。

【0075】本發明的丙烯酸樹脂薄膜之至少單面的粗度為1.5nm以下，較佳為0.1~1.0nm。根據前述，表面平滑性佳，在切斷時或衝切(punching)等之處理性佳，同時在用於需要設計專利性之用途時，表面光澤佳，而且在本發明之丙烯酸樹脂薄膜進行印刷時，花紋層等之清晰度佳。又，在光學用途中，在進行光線透過率等之光學特性或表面賦形之際的賦形精度佳。再者，薄膜之粗度係為以記載於實施例之方法求得的數值。

【0076】又，本發明之丙烯酸樹脂薄膜的霧度，在厚度75 μ m中，較佳為0.3%以下，更佳為0.2%以下。根據前述，在切斷時或衝切等之處理性佳，同時在用於需要設計專利性之用途時，表面光澤或在本發明之丙烯酸樹脂薄膜印刷的花紋層之清晰度佳。又，在液晶保護薄膜或導光薄膜等之光學用途中，光源之利用效率高漲，因而較為理想。再者，在進行表面賦形之際的賦形精度佳，因而較為理想。

【0077】又，本發明之丙烯酸樹脂薄膜的霧度溫度相依性更小較為理想。根據前述，在廣泛的溫度範圍中需

要透明性之用途、或在高溫使用時，透明性未受損且為優異。

【0078】本發明之丙烯酸樹脂薄膜的厚度為 $500\mu\text{m}$ 以下較佳。變得較 $500\mu\text{m}$ 厚時，伴隨積層性、處理性、切斷性/衝切性等之二次加工性下降，且作為薄膜之使用變困難，每一單位面積的單價也會增大，經濟上為不利，因而較不理想。作為該薄膜之厚度， $40\sim 300\mu\text{m}$ 更佳， $50\sim 200\mu\text{m}$ 特佳。

【0079】本發明之丙烯酸樹脂薄膜，亦可為施以延伸處理者。藉由延伸處理，可得到機械強度高漲，且難以產生裂縫的薄膜。延伸方法並沒有特別限定，可舉出同時雙軸延伸法、逐次雙軸延伸法、管式延伸法、壓延法等。從可均勻地延伸，且得到高強度之薄膜的觀點，延伸時之溫度，下限為較甲基丙烯酸樹脂之玻璃轉化溫度高 5°C 的溫度，上限為較甲基丙烯酸樹脂之玻璃轉化溫度高 40°C 的溫度。延伸溫度若過低，在延伸中成形體變得容易破裂。延伸溫度若過高，延伸處理之效果無法充分發揮，且成形品之強度難以變高。延伸，通常在 $100\sim 5000\%$ /分鐘進行。延伸速度若小，強度難以變高，而且生產性也會下降。又，延伸速度若大，有時成形體破裂且均勻地延伸變困難。延伸之後，進行熱固定較為理想。藉由熱固定，可得到熱收縮少的薄膜。延伸而得到的薄膜之厚度為 $10\sim 200\mu\text{m}$ 較佳。

【0080】本發明的丙烯酸樹脂薄膜，亦可進行著色。作為著色法，可舉出使甲基丙烯酸樹脂(A)與嵌段共聚合

物(B)之組成物本身含有顏料或染料，且將薄膜化前之樹脂本身著色的方法；將丙烯酸樹脂薄膜浸漬於染料分散的液中進行著色的染色法等，但並沒有特別限定於該等。

【0081】本發明之丙烯酸樹脂薄膜，亦可在至少一方的面施以印刷。藉由印刷可賦予花紋、文字、圖形等之模樣、色彩。模樣可為有彩色者，亦可為無彩色者。印刷，為了防止印刷層之褪色，在與後述之其他的熱可塑性樹脂或熱硬化性樹脂接觸側實施較為理想。

【0082】本發明的丙烯酸樹脂薄膜，表面為JIS鉛筆硬度(厚度75 μm)且較佳為HB或較其更硬，更佳為F或較其更硬，特佳為H或較其更硬。表面硬之本發明的丙烯酸樹脂薄膜，因為難損傷，所以可適當使用作為設計專利性之需要的成形品之表面的裝飾兼保護薄膜。

【0083】(積層薄膜)

本發明的積層薄膜係為在前述之本發明的丙烯酸樹脂薄膜之至少一方的面直接或隔著接著層設置由金屬及/或金屬氧化物所構成的層、或其他的熱可塑性樹脂層至少1層者。又，本發明的積層薄膜，亦可在前述之本發明的丙烯酸樹脂薄膜之至少一方的面設置包含熱可塑性樹脂、木製基材、洋麻等之非木質纖維的基材層。

作為本發明之積層薄膜的厚度為500 μm 以下較佳。

作為適於積層之其他的熱可塑性樹脂，可舉出聚碳酸酯樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚氯乙烯樹脂

、其他的(甲基)丙烯酸樹脂、ABS(丙烯酸腈-丁二烯-苯乙烯共聚合)樹脂、乙烯乙烯醇樹脂、聚乙烯丁縮醛樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、苯乙烯系熱可塑性彈性體、烯烴系熱可塑性彈性體、丙烯酸熱可塑性彈性體等。

【0084】積層薄膜之製法，並沒有特別限制。例如，可舉出(1)可預先各別準備本發明之丙烯酸樹脂薄膜與其他的熱可塑性樹脂薄膜，在加熱輥間連續地積層的方法、以加壓熱壓接的方法、與壓縮空氣或真空成形同時積層的方法、夾入接著層積層的方法(濕式積層)；(2)使本發明之丙烯酸樹脂薄膜成爲基材，將自T型模熔融擠製之其他的熱可塑性樹脂積層的方法；(3)藉由將前述甲基丙烯酸樹脂(A)及前述嵌段共聚合物(B)之混合物與另外的熱可塑性樹脂共擠製，得到本發明的丙烯酸樹脂薄膜之層與其他的熱可塑性樹脂薄膜之層積層的薄膜之方法等。

該等方法之中，(1)或(2)的方法中，在積層前，亦可在本發明之丙烯酸樹脂薄膜或其他的熱可塑性樹脂薄膜之貼合側施以電暈處理等之表面處理。

【0085】又，在本發明的積層薄膜中，設置由金屬及/或金屬氧化物所構成的層時，作爲金屬，例如，可使用鋁、矽、鎂、鈮、鋅、錫、鎳、銀、銅、金、鈮、不銹鋼、鉻、鈦等，而且作爲金屬氧化物，例如，可使用氧化鋁、氧化鋅、氧化銻、氧化鈮、氧化鈣、氧化鎘、氧化銀、氧化金、氧化鉻、矽氧化物、氧化鈷、氧化鋳、氧化錫、氧化鈦、氧化鐵、氧化銅、氧化鎳、氧化鉑、

氧化鈮、氧化鈹、氧化鎂、氧化錳、氧化鋇、氧化釩、氧化鋇等。該等之金屬及金屬氧化物，可各別單獨使用，亦可作為2種以上之混合物使用。該等之中，鈮具有優異的設計專利性，且在將該積層體深拉(drawing)成形之際也不易失去光澤，因而較為理想。又，鋁具有優異的設計專利性，且工業上也可廉價取得，因此在沒有特別需要深拉時特為理想。作為設置該等之金屬及/或金屬氧化物的層之方法，通常使用真空蒸鍍法，亦可使用離子鍍覆、濺鍍、CVD(Chemical Vapor Deposition：化學氣相堆積)等之方法。由金屬及/或金屬氧化物所構成之蒸鍍膜的厚度，一般為5~100nm左右。在層形成後進行深拉成形時，5~250nm較為理想。

【0086】本發明的積層薄膜中，可將本發明之丙烯酸樹脂薄膜用於積層薄膜之內層或其一部分，亦可用於最外層。關於薄膜之積層數並沒有特別限制。從薄膜的設計專利性之觀點，用於積層薄膜之其他的樹脂為甲基丙烯酸樹脂等之透明的樹脂較佳。從難以對薄膜造成傷害，且設計專利性長而持續之觀點，最外層為表面硬度及耐候性高者較佳，例如，由甲基丙烯酸樹脂所構成之薄膜或本發明的丙烯酸熱可塑性樹脂薄膜較佳。

【0087】(積層體)

本發明的積層體係為本發明之丙烯酸樹脂薄膜或本發明之積層薄膜設置於其他的熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、木質基材或非木質纖維基材之表面而成者。

【0088】作為使用於該積層體之其他的熱可塑性樹脂

，可舉出聚碳酸酯樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚氯乙烯樹脂、其他的(甲基)丙烯酸樹脂、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合)樹脂、乙烯乙醇樹脂、聚乙烯丁縮醛樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、苯乙烯系熱可塑性彈性體、烯烴系熱可塑性彈性體、丙烯酸熱可塑性彈性體等。作為其他的熱硬化性樹脂，可舉出環氧樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂等。又，本發明的積層體係為本發明之丙烯酸樹脂薄膜或本發明之積層薄膜設置於木製基材或由洋麻等之非木質纖維所構成的基材之表面而成者。

【0089】 本發明的積層體之製法，並沒有特別限制。例如，將本發明的丙烯酸樹脂薄膜或本發明的積層薄膜，在其他的熱可塑性樹脂或熱硬化性樹脂之表面或在木製基材或非木質纖維基材之表面，藉由於加熱下真空成形/壓縮空氣成形/壓縮成形，可得到本發明的積層體。本發明的積層體，其係本發明之丙烯酸樹脂薄膜或本發明之積層薄膜設置於成形體或基材之最表層，根據前述，表面平滑性、表面硬度、表面光澤等均優異。又，甚至在本發明之丙烯酸樹脂薄膜施以印刷時，係鮮明地顯示花紋等。又，在具有金屬層的積層薄膜中，可得到如金屬之類的鏡面光澤性。

【0090】 本發明的積層體之製法中，較佳的方法為一般稱為射出成形同時貼合法的方法。

該射出成形同時貼合法，係為將本發明之丙烯酸樹脂薄膜或本發明之積層薄膜插入至射出成形用雌雄模具

間，並於其模具自該薄膜之單方的面射出熔融的熱可塑性樹脂，且形成射出成形體，同時在其成形體貼合前述薄膜的方法。

【0091】在模具插入的薄膜，可維持為平面者，亦可以真空成形、壓縮空氣成形等預備成形而賦形為凹凸形狀者。

薄膜之預備成形，可以各別的成形機進行，亦可在用於射出成形同時貼合法之射出成形機的模具內進行預備成形。後者之方法，亦即，將薄膜預備成形後，在其單面射出熔融樹脂的方法係稱為插入成形法。

在薄膜使用本發明之積層薄膜時，使其成為積層之其他的熱可塑性樹脂之層射出成形的樹脂側，亦即，本發明之丙烯酸樹脂薄膜成為最表面而配置較為理想。如前述進行，可得到在最表層設置有本發明之丙烯酸樹脂薄膜的積層體。

【0092】本發明之丙烯酸樹脂薄膜、積層薄膜或積層體，可適當使用於活用良好的處理性、良好的表面平滑性及高表面硬度，且需要設計專利性之成形品或需要高度的光學特性之成形品，亦即，可適當使用於廣告塔、立型招牌、側招牌、窗招牌、屋頂招牌等之招牌零件；展示櫃、隔板、商店顯示器等之顯示器零件；螢光燈罩、氣氛照明罩、燈罩、發光天花板、發光壁、枝形吊燈等之照明零件；家具、垂飾、鏡子等之室內零件；門、巨蛋、安全窗玻璃、隔間、樓提護牆、陽台護牆、娛樂用建築物之屋頂等之建築用零件；航空機風擋、駕駛員

用遮光板、摩托車、汽艇風擋、巴士用遮光板、汽車用側遮光板、後遮光板、車頭桿、頭燈罩、汽車內裝構件、保險桿等之汽車外裝構件等之輸送機關連零件；音響影像用名牌、立體聲罩、電視保護遮罩、自動販賣機、行動電話、電腦等之電子機器零件；育嬰箱、X光零件等之醫療設備零件；機械罩、儀器罩、實驗裝置、尺、標度盤、觀察窗等之機器關連零件；道路標示、導板、曲面鏡、隔音牆等之交通關連零件；其他之溫室、大型水槽、箱水槽、浴室構件、時鐘板、浴缸、衛生設備、桌墊、遊戲零件、玩具、熔接時之顏面保護用遮罩等之表面的裝飾薄膜兼保護薄膜、壁紙；標記薄膜；液晶保護薄膜、導光薄膜、菲涅爾透鏡、雙凸透鏡、各種顯示器之前面薄膜、擴散薄膜等之光學關連零件等。

[實施例]

【0093】以下表示實施例及比較例並更具體地說明本發明。再者，本發明並沒有限制於以下的實施例。又，本發明係包含將以上之前所述之顯示特性值、形態、製法、用途等之技術的特徵之事項任意組合而成之全部的態樣。

【0094】實施例及比較例的物性值之測定等係藉由以下的方法實施。

【0095】〔重量平均分子量(Mw)及分子量分布〕

嵌段共聚合物(B)及甲基丙烯酸樹脂(A)之聚合中及聚合結束後之重量平均分子量(Mw)及分子量分布，係利用GPC(膠體滲透層析)以聚苯乙烯換算分子量求得。

- 裝置：TOSOH股份有限公司製GPC裝置「HLC-8320」
- 分離管柱：將TOSOH股份有限公司製之「TSKguardcolum SuperHZ-H」、「TSKgel HZM-M」及「TSKgel SuperHZ4000」串聯連結
- 溶離劑：四氫呋喃
- 溶離劑流量：0.35ml/分鐘
- 管柱溫度：40℃
- 檢測方法：示差折射率(RI)

【0096】〔各聚合物嵌段之構成比例〕

各聚合物嵌段之構成比例係根據 $^1\text{H-NMR}$ (^1H -核磁共振)測定求得。

- 裝置：日本電子股份有限公司製核磁共振裝置「JNM-LA400」

- 重溶媒：氘化氯仿

【0097】〔嵌段共聚物(B)之折射率〕

將3cm×3cm、厚度3mm之薄片以壓製成形製作，並使用Kalnew光學工業股份有限公司「KPR-200」，在23℃以測定波長587.6nm(d射線)測定折射率。

【0098】〔薄膜之霧度〕

使用65mm Φ 通氣管式單軸擠製機，利用寬900mm的模具在擠製溫度250℃，以吐出量47kg/h擠製，且以65℃與70℃之金屬鏡面輥夾持，以10m/分鐘收取，將厚度75 μm 之薄膜製膜。將得到的薄膜切出為50mm×50mm作為試驗片，並依據JIS K7105在23℃測定霧度。

【0099】〔薄膜之鉛筆硬度〕

將利用前述的製膜條件製膜的薄膜切出為10cm×10cm作為試驗片，並依據JIS-K5600-5-4測定鉛筆硬度。

【0100】〔表面粗度(薄膜的表面平滑性之測定)〕

將利用前述的製膜條件製膜的薄膜切出為5mm×5mm作為試驗片。使用原子力顯微鏡(SII NanoTechnology公司製SPI4000探測站E-sweep環境控制單元)，藉由DFM模式測試表面的形狀。探測係使用SII NanoTechnology公司製SI-DF20(背面A1)。在試料測定之前，測定節距(pitch)10 μ m、段差100nm之參照試料，確認裝置之X軸、Y軸的測定誤差相對於10 μ m為5%以下，Z軸之誤差相對於100nm為5%以下。

【0101】 試料之觀察區域定為5 μ m×5 μ m，並將測定頻率作為0.5Hz。掃描線數，將X軸作為512，將Y軸作為512。測定在25 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C、濕度30 \pm 5%之大氣環境下進行。將得到的測定資料，利用附屬於裝置之資料處理軟體解析，求出平均面粗度Ra。亦即，選擇裝置之測定軟體的[工具]選單之[3次傾斜修正]指令，將薄膜之傾斜或大的起伏之整面傾斜修正後，選擇[解析]選單之[表面粗度解析]指令，得到平均面粗度Ra。平均面粗度Ra，如以下而定義。

※平均面粗度Ra：將由基準面至指定面之偏差的絕對值平均的數值。

【0102】

$$Ra = \frac{1}{S_0} \int_x \int_y |F(X,Y) - Z_0| dXdY$$

在此之 $F(X,Y)$ 表示在 (X,Y) 座標之高度的數值。 Z_0 表示以下所定義之 Z 資料的平均值。

【0103】

$$Z_0 = \frac{1}{S_0} \int_x \int_y F(X,Y) dXdY$$

又， S_0 表示測定區域的面積。

【0104】在薄膜之雙面(便利上定為 A 面及 B 面)中，於不同之 10 處的區域測定該平均面粗度 Ra ，將 10 處的平均面粗度 Ra 之平均值作為薄膜表面之粗度。

3 次傾斜修正，可藉由將測定的試料表面以 3 次曲面最小平方逼近擬合，藉此方式而實施，且為了排除薄膜試料之傾斜及起伏的影響而進行。

【0105】〔應力白化〕

使用利用前述製膜條件製膜的薄膜，作成 JIS-K7127 之啞鈴 1B 型的試驗片，採用自動立體測圖儀(股份有限公司島津製作所製 自動立體測圖儀 AG-5kN)，以 5kN 負載檢測元件、夾具間距離 110mm、拉伸速度 20mm/分鐘拉伸，並在緊接於破裂前之白化的狀態評價。

○：沒有看到白化。

△：稍微看到白化。

×：看到白化。

【0106】〔溫度白化(霧度溫度相依性)〕

使用利用前述製膜條件製膜的薄膜，切出 50mm×50mm 之試驗片，在 80℃ 的烘箱中放置 10 分鐘。將

試驗片自烘箱取出，馬上利用霧度計(村上色彩技術研究所公司製 霧度計 HM-150)依據 JIS K7136 測定霧度。

○：霧度之變化為 0.1% 以下

△：霧度之變化為 0.5% 以下

×：霧度之變化大於 0.5%

【0107】 [積層薄膜之鏡面光澤性]

將利用前述製膜條件製膜的薄膜切出為 20cm×30cm，在其單面施以電暈放電處理，其次，利用真空蒸鍍法蒸鍍鋁，得到積層薄膜。鋁層之厚度為 30nm。將該積層薄膜之非蒸鍍面的鏡面光澤性以目視進行外觀評價。

○：有鏡面光澤。

△：稍微有鏡面光澤。

×：無鏡面光澤。

【0108】 [積層體之製法]

在利用下述實施例 1 之條件得到的積層薄膜，使用真空壓縮空氣成形機，藉由在加熱溫度 160℃ 貼合 ABS 樹脂而得到積層體。

【0109】 在以下所示之參考例中，化合物係利用常法乾燥純化，並使用以氮脫氣者。又，化合物之移送及供給係於氮環境下進行。

【0110】 參考例 1 [嵌段共聚合物 (B-1) 之合成]

將內部脫氣，在以氮取代的三口燒瓶，於室溫加入乾燥甲苯 735g、六甲基三乙四胺 0.4g、及含有異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁 20mmol 之甲苯溶液

39.4g，並加入第二丁基鋰1.17mmol。在前述加入甲基丙烯酸甲酯35.0g，於室溫反應1小時。將包含於反應液之聚合物取樣，並測定重量平均分子量(以下稱爲 $M_{w(b1-1)}$)時爲40,000。該甲基丙烯酸甲酯聚合物，藉由進一步將丙烯酸酯嵌段共聚合，該甲基丙烯酸甲酯聚合物係成爲甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)(以下稱爲「甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)」)。

【0111】接著，使反應液成爲 -25°C ，花費0.5小時滴加丙烯酸正丁酯24.5g及丙烯酸苄酯10.5g之混合液。緊接於滴加之後，將包含於反應液之聚合物取樣，並測定重量平均分子量時爲80,000。甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)之重量平均分子量爲40,000，因此決定包含丙烯酸正丁酯及丙烯酸苄酯之共聚合物的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之重量平均分子量($M_{w(b2)}$)爲40,000。

【0112】其次，藉由加入甲基丙烯酸甲酯35.0g，使反應液恢復至室溫，並攪拌8小時，形成第2個甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)(以下稱爲甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2))。之後，在反應液添加甲醇4g並停止聚合後，將反應液注入至大量的甲醇，使作爲三嵌段共聚合物之嵌段共聚合物(B)(以下稱爲「嵌段共聚合物(B-1)」)析出且過濾，在 80°C 於1torr(約133Pa)乾燥12小時並單離。得到的嵌段共聚合物(B-1)之重量平均分子量 $M_{w(B)}$ 爲120,000。二嵌段共聚合物之重量平均分子量爲80,000，因此決定甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2)之重量平均分子量(稱爲 $M_{w(b1-2)}$)爲40,000。甲基丙烯酸甲酯聚合物

嵌段 (b1-1) 之重量平均分子量 $Mw_{(b1-1)}$ 與 甲基丙烯酸甲酯 聚合物 嵌段 (b1-2) 之重量平均分子量 $Mw_{(b1-2)}$ 同時為 40,000，因此 $Mw_{(b1)}$ 為 40,000。得到的嵌段共聚合物 (B-1) 之分析結果係示於表 1。

再者，表 1 中，源自 甲基丙烯酸甲酯 之結構單元記載為「甲基丙烯酸甲酯單元」，源自 丙烯酸正丁酯 之結構單元記載為「丙烯酸正丁酯單元」，源自 丙烯酸苄酯 之結構單元記載為「丙烯酸苄酯單元」。

【0113】參考例 2 [嵌段共聚合物 (B-2) 之合成]

將內部脫氣，在以氮取代的三口燒瓶，於室溫加入 乾燥 甲苯 567g、六甲基三乙四胺 0.1g、及含有 異丁基雙 (2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基) 鋁 4.1mmol 之 甲苯 溶液 8.3g，並加入 第二丁基鋰 0.42mmol。在前述加入 甲基丙烯酸甲酯 33.3g，於室溫反應 1 小時。將包含於反應液之聚合物取樣，並測定重量平均分子量 (以下稱為 $Mw_{(b1-1)}$) 時為 80,000。該 甲基丙烯酸甲酯 聚合物，藉由進一步將 丙烯酸酯 嵌段 共聚合，該 甲基丙烯酸甲酯 聚合物 係成為 甲基丙烯酸酯 聚合物 嵌段 (b1) (以下稱為「甲基丙烯酸甲酯 聚合物 嵌段 (b1-1)」)。

【0114】 接著，使反應液成為 -25°C ，花費 0.5 小時滴加 丙烯酸正丁酯 24.8g 及 丙烯酸苄酯 8.5g 之混合液。緊接於滴加之後，將包含於反應液之聚合物取樣，並測定重量平均分子量時為 160,000。甲基丙烯酸甲酯 聚合物 嵌段 (b1-1) 之重量平均分子量為 80,000，因此決定包含 丙烯酸正丁酯 及 丙烯酸苄酯 之共聚合物的 丙烯酸酯 聚合物 嵌段

(b2)之重量平均分子量($M_{w(b2)}$)為80,000。

【0115】其次，藉由加入甲基丙烯酸甲酯33.3g，使反應液恢復至室溫，並攪拌8小時，形成第2個甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)(以下稱為「甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2)」)。之後，在反應液添加甲醇4g並停止聚合後，將反應液注入至大量的甲醇，使作為三嵌段共聚合物之嵌段共聚合物(B)(以下稱為「嵌段共聚合物(B-1)」)析出且過濾，在80°C於1torr(約133Pa)乾燥12小時並單離。得到的嵌段共聚合物(B-2)之重量平均分子量 $M_{w(B)}$ 為240,000。二嵌段共聚合物之重量平均分子量為160,000，因此決定甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2)之重量平均分子量(稱為 $M_{w(b1-2)}$)為80,000。甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)之重量平均分子量 $M_{w(b1-1)}$ 與甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2)之重量平均分子量 $M_{w(b1-2)}$ 同時為80,000，因此 $M_{w(b1)}$ 為80,000。得到的嵌段共聚合物(B-2)之分析結果係示於表1。

【0116】參考例3 [嵌段共聚合物(B-3)之合成]

將內部脫氣，在以氮取代的三口燒瓶，於室溫加入乾燥甲苯567g、六甲基三乙四胺1.52g、及含有異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁15.5mmol之甲苯溶液8.3g，並加入第二丁基鋰6.28mmol。在前述加入甲基丙烯酸甲酯25.0g，於室溫反應1小時。將包含於反應液之聚合物取樣，並測定重量平均分子量(以下稱為 $M_{w(b1-1)}$)時為4,500。該甲基丙烯酸甲酯聚合物，藉由進一步將丙烯酸酯嵌段共聚合，該甲基丙烯酸甲酯聚合物係成為甲

基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)(以下稱爲「甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)」)。

【0117】接著，使反應液成爲 -25°C ，花費0.5小時滴加丙烯酸正丁酯35.0g及丙烯酸苄酯15.0g之混合液。緊接於滴加之後，將包含於反應液之聚合物取樣，並測定重量平均分子量時爲13,500。甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)之重量平均分子量爲4,500，因此決定包含丙烯酸正丁酯及丙烯酸苄酯之共聚物的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之重量平均分子量($M_{w(b2)}$)爲9,000。

【0118】其次，藉由加入甲基丙烯酸甲酯25.0g，使反應液恢復至室溫，並攪拌8小時，形成第2個甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)(以下稱爲甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2))。之後，在反應液添加甲醇4g並停止聚合後，將反應液注入至大量的甲醇，使作爲三嵌段共聚物之嵌段共聚物(B)(以下稱爲「嵌段共聚物(B-1)」)析出且過濾，在 80°C 於1torr(約133Pa)乾燥12小時並單離。得到的嵌段共聚物(B-3)之重量平均分子量 $M_{w(B)}$ 爲18,000。二嵌段共聚物之重量平均分子量爲13,500，因此決定甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2)之重量平均分子量(稱爲 $M_{w(b1-2)}$)爲4,500。甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)之重量平均分子量 $M_{w(b1-1)}$ 與甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2)之重量平均分子量 $M_{w(b1-2)}$ 同時爲4,500，因此 $M_{w(b1)}$ 爲4,500。得到的嵌段共聚物(B-3)之分析結果係示於表1。

【0119】參考例4 [嵌段共聚物(B-4)之合成]

將內部脫氣，在以氮取代的三口燒瓶，於室溫加入乾燥甲苯 567g、六甲基三乙四胺 0.09g、及包含異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁 3.73mmol 之甲苯溶液 8.3g，並加入第二丁基鋰 0.38mmol。在前述加入甲基丙烯酸甲酯 25.0g，於室溫反應 1 小時。將包含於反應液之聚合物取樣，並測定重量平均分子量(以下稱爲 $M_{w(b1-1)}$) 時爲 75,000。該甲基丙烯酸甲酯聚合物，藉由進一步將丙烯酸酯嵌段共聚合，該甲基丙烯酸甲酯聚合物係成爲甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)(以下稱爲「甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)」)。

【0120】接著，使反應液成爲 -25°C ，花費 0.5 小時滴加丙烯酸正丁酯 35.0g 及丙烯酸苄酯 15.0g 之混合液。緊接於滴加之後，將包含於反應液之聚合物取樣，並測定重量平均分子量時爲 225,000。甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)之重量平均分子量爲 75,000，因此決定包含丙烯酸正丁酯及丙烯酸苄酯之共聚合物的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之重量平均分子量($M_{w(b2)}$)爲 150,000。

【0121】其次，藉由加入甲基丙烯酸甲酯 25.0g，使反應液恢復至室溫，並攪拌 8 小時，形成第 2 個甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)(以下稱爲甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2))。之後，在反應液添加甲醇 4g 並停止聚合後，將反應液注入至大量的甲醇，使作爲三嵌段共聚合物之嵌段共聚合物(B)(以下稱爲「嵌段共聚合物(B-1)」)析出且過濾，在 80°C 於 1 torr(約 133 Pa) 乾燥 12 小時並單離。得到的嵌段共聚合物(B-4)之重量平均分子量 $M_{w(B)}$ 爲

300,000。二嵌段共聚合物之重量平均分子量為225,000，因此決定甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2)之重量平均分子量(稱為 $M_{w(b1-2)}$)為75,000。甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)之重量平均分子量 $M_{w(b1-1)}$ 與甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-2)之重量平均分子量 $M_{w(b1-2)}$ 同時為75,000，因此 $M_{w(b1)}$ 為75,000。得到的嵌段共聚合物(B-4)之分析結果係示於表1。

【0122】參考例5 [嵌段共聚合物(B-5)之合成]

將內部脫氣，在以氮取代的三口燒瓶，於室溫加入乾燥甲苯735g、六甲基三乙四胺0.4g、及含有異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁20mmol之甲苯溶液39.4g，並加入第二丁基鋰1.17mmol。在前述加入甲基丙烯酸甲酯35.0g，於室溫反應1小時。將包含於反應液之聚合物取樣，並測定重量平均分子量(以下稱為 $M_{w(b1)}$)時為40,000。該甲基丙烯酸甲酯聚合物，藉由進一步將丙烯酸酯嵌段共聚合，該甲基丙烯酸甲酯聚合物係成為甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)(以下稱為「甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1-1)」)。

【0123】接著，使反應液成為 -25°C ，花費0.5小時滴加丙烯酸正丁酯24.5g及丙烯酸苄酯10.5g之混合液。緊接於滴加之後，將包含於反應液之聚合物取樣，並測定重量平均分子量時為80,000。甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1)之重量平均分子量為40,000，因此決定包含丙烯酸正丁酯及丙烯酸苄酯之共聚合物的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之重量平均分子量($M_{w(b2)}$)為40,000。之後，在反應

液添加甲醇4g並停止聚合後，將反應液注入至大量的甲醇，使作為二嵌段共聚合物之嵌段共聚合物(B)(以下稱為「嵌段共聚合物(B-5)」)析出且過濾，在80°C於1torr(約133Pa)乾燥12小時並單離。得到的嵌段共聚合物(B-5)之分析結果係示於表1。

【0124】參考例6 [嵌段共聚合物(B-6)之合成]

將內部脫氣，在以氮取代的三口燒瓶，於室溫加入乾燥甲苯567g、六甲基三乙四胺0.1g、及含有異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁4.1mmol之甲苯溶液8.3g，並加入第二丁基鋰0.42mmol。在前述加入甲基丙烯酸甲酯33.3g，於室溫反應1小時。將包含於反應液之聚合物取樣，並測定重量平均分子量(以下稱為 $M_{w(b1)}$)時為80,000。該甲基丙烯酸甲酯聚合物，藉由進一步將丙烯酸酯嵌段共聚合，該甲基丙烯酸甲酯聚合物係成為甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)。

【0125】接著，使反應液成為-25°C，花費0.5小時滴加丙烯酸正丁酯24.8g及丙烯酸苄酯8.5g之混合液。緊接於滴加之後，將包含於反應液之聚合物取樣，並測定重量平均分子量時為160,000。甲基丙烯酸甲酯聚合物嵌段(b1)之重量平均分子量為80,000，因此決定包含丙烯酸正丁酯及丙烯酸苄酯之共聚物的丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之重量平均分子量($M_{w(b2)}$)為80,000。之後，在反應液添加甲醇4g並停止聚合後，將反應液注入至大量的甲醇，使作為二嵌段共聚合物之嵌段共聚合物(B)(以下稱為「嵌段共聚合物(B-6)」)析出且過濾，在80°C於1torr(

約 133 Pa) 乾燥 12 小時並單離。得到的嵌段共聚合物 (B-6) 之分析結果係示於表 1。

【0126】 [表 1]

	參考例1	參考例2	參考例3	參考例4	參考例5	參考例6
嵌段共聚合物(B)	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
M _{w(B)}	120000	240000	18000	300000	80000	160000
M _{w(B)} /M _{n(B)}	1.13	1.17	1.11	1.19	1.11	1.15
折射率nd	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49
聚合物嵌段(b1-1)						
M _{w(b1-1)}	40000	80000	4500	75000	40000	80000
甲基丙烯酸甲酯單元[質量%]	100	100	100	100	100	100
聚合物嵌段(b2)						
M _{w(b2)}	40000	80000	9000	150000	40000	80000
丙烯酸正丁酯單元[質量%]	70	70	70	70	70	70
丙烯酸苄酯單元[質量%]	30	30	30	30	30	30
聚合物嵌段(b1-2)					-	-
M _{w(b1-2)}	40000	80000	4500	75000	-	-
甲基丙烯酸甲酯單元[質量%]	100	100	100	100	-	-

【0127】 參考例 7 [甲基丙烯酸樹脂 (A-1) 之合成]

在包含甲基丙烯酸甲酯 95 質量份、丙烯酸甲酯 5 質量份之單體混合物加入聚合起始劑 (2,2'-偶氮雙 (2-甲基丙腈)、奪氫能：1%、1 小時半衰期溫度：83℃) 0.1 質量份及鏈轉移劑 (正辛基硫醇) 0.77 質量份使其溶解而得到原料液。

將離子交換水 100 質量份、硫酸鈉 0.03 質量份及懸浮分散劑 0.45 質量份而得到混合液。在耐壓聚合槽加入前述混合液 420 質量份與前述原料液 210 質量份，一邊在氮氣體環境下攪拌，一邊使溫度成爲 70℃ 而使聚合反應起始。聚合反應開始後，在經過 3 小時時，將溫度提升至 90℃，繼續進行攪拌 1 小時，得到珠粒狀共聚合物分散的溶液。再者，雖然在聚合槽壁面或攪拌翼稍微附著聚合物，

但也沒有起泡，且聚合反應圓滑地進行。

將得到的共聚合物分散液以適量的離子交換水清洗，利用斗式離心分離機，將珠粒狀共聚合物取出，並於80°C之熱風乾燥機乾燥12小時，得到珠粒狀的甲基丙烯酸樹脂(A)(以下稱為「甲基丙烯酸樹脂(A-1)」)。

得到的甲基丙烯酸樹脂(A-1)之重量平均分子量 $M_{w(A)}$ 為30,000，分子量分布為1.8。

【0128】參考例8 [甲基丙烯酸樹脂(A-2)之合成]

將鏈轉移劑之量變更為0.45質量份，除此以外係與參考例5同樣進行，得到 $M_{w(A)}$ 為55,000、分子量分布1.8之甲基丙烯酸樹脂(A-2)。

【0129】參考例9 [甲基丙烯酸樹脂(A-3)之合成]

將鏈轉移劑之量變更為0.28質量份，除此以外係與參考例5同樣進行，得到 $M_{w(A)}$ 為80,000、分子量分布1.8之甲基丙烯酸樹脂(A-3)。

【0130】參考例10 [甲基丙烯酸樹脂(A-4)之合成]

將鏈轉移劑之量變更為0.16質量份，除此以外係與參考例5同樣進行，得到 $M_{w(A)}$ 為130,000、分子量分布1.8之甲基丙烯酸樹脂(A-4)。

【0131】實施例1

將嵌段共聚合物(B-2)20質量份與甲基丙烯酸樹脂(A-3)80質量份，利用雙軸擠製機在230°C熔融混練。之後，藉由擠製並切斷而製造甲基丙烯酸樹脂組成物之丸粒。

將得到的甲基丙烯酸樹脂組成物使用65mm Φ 通氣管

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

【發明名稱】(中文/英文)

丙烯酸樹脂薄膜及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種丙烯酸樹脂薄膜。更詳細而言，本發明係關於一種透明性、表面硬度、表面平滑性等均優異，且在延伸時、折曲時、受到衝擊時、加熱時白化均小的丙烯酸樹脂薄膜。

【先前技術】

【0002】在汽車之內裝/家電品之外裝/壁紙等中，以利用木紋等之花紋的裝飾、或金屬調等之設計專利性的賦予及基材(汽車之內裝/家電品之外裝·壁紙等)的保護(耐損傷性之賦予或耐候性之賦予)等為目的，使用透明的樹脂薄膜。其中，從透明性、耐候性、表面硬度均優異的觀點，丙烯酸樹脂薄膜係作為具有基材之保護機能的裝飾薄膜而使用於廣範圍。

【0003】但是，僅包含甲基丙烯酸樹脂之薄膜非常脆，不僅難以製膜，且處理性非常差，有在製膜時進行修整之際、在製膜後切斷薄膜之際、將薄膜與基材貼合之際、或是在與基材貼合後去除不要部分(毛邊)之際，產生破裂等之缺陷。

【0004】因此，為了改善該僅包含甲基丙烯酸樹脂之薄膜的脆度，有人提出將通稱核-殼型粒子混摻的丙烯酸樹脂薄膜。

式1軸擠製機，利用寬900mm的模具在擠製溫度250℃，以吐出量47kg/h擠製，且以30℃與40℃之金屬鏡面輥夾持，以10m/分鐘收取，將厚度75μm之薄膜製膜。測定該薄膜之霧度、鉛筆硬度、表面粗度、應力白化、溫度白化(80℃)。

又，在該薄膜之單面施以電暈放電處理，接著，將鋁利用真空蒸鍍法蒸鍍。鋁層的厚度為30nm。評價如前述進行得到的積層薄膜之鏡面光澤性。在表2表示該等之結果。

【0132】實施例2~7

根據表2所示之摻合配方，除此以外係採用與實施例1相同的方法製造丸粒。使用該丸粒，採用與實施例1相同的方法測定物性。結果示於表2。

【0133】比較例1~7

根據表2所示之摻合配方，除此以外係採用與實施例1相同的方法製造丸粒。

使用該等丸粒，且採用與實施例1相同的方法測定物性。結果示於表2。再者，在比較例6中，使用kuraray股份有限公司製、交聯橡膠粒子摻合樹脂「PARAPET EB-SN」代替嵌段共聚合物(B)，在比較例7中，使用kuraray股份有限公司製、交聯橡膠粒子配合樹脂「PARAPET GR-100」代替嵌段共聚合物(B)。

【0134】 [表 2]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7
甲基丙烯酸樹脂組成物							
丙烯酸樹脂(A)「質量份」							
甲基丙烯酸樹脂(A-1) Mw(A)=30000							
甲基丙烯酸樹脂(A-2) Mw(A)=55000				80			
甲基丙烯酸樹脂(A-3) Mw(A)=80000	80	85	80		60	80	80
甲基丙烯酸樹脂(A-4) Mw(A)=130000							
PAR APET EB-SN							
PAR APET GR-100							
嵌段共聚合物(B) [質量份]							
嵌段共聚合物(B-1) Mw(b1)=40000 Mw(b2)=40000			20				
嵌段共聚合物(B-2) Mw(b1)=80000 Mw(b2)=80000	20	15		20	40		
嵌段共聚合物(B-3) Mw(b1)=4500 Mw(b2)=9000							
嵌段共聚合物(B-4) Mw(b1)=75000 Mw(b2)=150000							
嵌段共聚合物(B-5) Mw(b1)=40000 Mw(b2)=40000						20	
嵌段共聚合物(B-6) Mw(b1)=80000 Mw(b2)=80000							20
Mw(A)/Mw(b1)	1.0	1.0	2.0	0.7	1.0	2.0	1.0
薄膜之物性							
霧度	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
表面硬度(鉛筆硬度)	H	H	H	H	B	H	H
表面粗度(nm)	1.1	0.9	0.9	1.1	1.3	0.9	0.8
應力白化	○	○	○	○	○	○	○
溫度白化(80℃)	○	○	○	○	○	○	○
積層薄膜之鏡面光澤性	○	○	○	○	○	○	○

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
甲基丙烯酸樹脂組成物							
丙烯酸樹脂(A)「質量份」							
甲基丙烯酸樹脂(A-1) Mw(A)=30000					80		
甲基丙烯酸樹脂(A-2) Mw(A)=55000	80						
甲基丙烯酸樹脂(A-3) Mw(A)=80000				20		70	
甲基丙烯酸樹脂(A-4) Mw(A)=130000		80	80				
PAR APET EB-SN						30	
PAR APET GR-100							100
嵌段共聚合物(B) [質量份]							
嵌段共聚合物(B-1) Mw(b1)=40000 Mw(b2)=40000							
嵌段共聚合物(B-2) Mw(b1)=80000 Mw(b2)=80000		20		80			
嵌段共聚合物(B-3) Mw(b1)=4500 Mw(b2)=9000	20						
嵌段共聚合物(B-4) Mw(b1)=75000 Mw(b2)=150000			20		20		
Mw(A)/Mw(b1)	12.2	3.25	0.9	1.0	0.4	-	-
薄膜之物性							
霧度	0.2	0.2	0.3	1.5	0.2	0.9	0.5
表面硬度(鉛筆硬度)	H	H	F	6B以下	B	H	6B以下
表面粗度(nm)	1.5	3	3.3	5.4	3.4	5.1	6.2
應力白化	○	○	○	○	○	△~×	○
溫度白化(80℃)	△	△	△	○	○	×	○
積層薄膜之鏡面光澤性	○	△	△	×	△	△~×	△~×

【0135】根據該等之結果，可知使用將甲基丙烯酸樹脂(A)之重量平均分子量 $M_{w(A)}$ 相對於甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)中之最大的重量平均分子量 $M_{w(b1)}$ 在0.5以上2.3以下之範圍的甲基丙烯酸樹脂與丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)中之最大的重量平均分子量 $M_{w(b2)}$ 在30000以上120000以下之範圍的嵌段共聚合物(B)以50/50~99/1之質量比摻合而成的甲基丙烯酸樹脂組成物作成的薄膜，其表面平滑性、透明性、表面硬度等均優異，且在延伸時、加熱時也可抑制白化。

又，在使用實施例1之積層薄膜製作的積層體中，也可得到良好的鏡面光澤性。

【符號說明】

無。

I633147

發明摘要

公告本

※ 申請案號：103140576

※ 申請日：103/11/24

※IPC 分類：

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

丙烯酸樹脂薄膜及其製造方法

【中文】

本發明為一種丙烯酸樹脂薄膜，其包含 50~99 質量份的具有 80 質量%以上甲基丙烯酸甲酯單元的甲基丙烯酸樹脂(A)、以及 50~1 質量份的具有 40~90 質量%甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)與 10~60 質量%丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之嵌段共聚合物(B)(其中，甲基丙烯酸樹脂(A)與嵌段共聚合物(B)之合計為 100 質量份)，

該甲基丙烯酸樹脂(A)之重量平均分子量 $Mw_{(A)}$ 、該甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)中之最大的重量平均分子量 $Mw_{(b1)}$ 、及該丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)中之最大的重量平均分子量 $Mw_{(b2)}$ 滿足下述(1)及(2)；

$$(1) 0.5 \leq Mw_{(A)} / Mw_{(b1)} \leq 2.3$$

$$(2) 30000 \leq Mw_{(b2)} \leq 120000。$$

【英文】

申請專利範圍

1. 一種丙烯酸樹脂薄膜，其包含

70~88質量份的具有80質量%以上源自甲基丙烯酸甲酯之結構單元之甲基丙烯酸樹脂(A)、以及

12~30質量份的具有40~90質量%甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)與10~60質量%丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之嵌段共聚物(B)，

其中，甲基丙烯酸樹脂(A)與嵌段共聚物(B)之合計為100質量份，

該甲基丙烯酸樹脂(A)之重量平均分子量 $Mw_{(A)}$ 、該甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)中之最大的重量平均分子量 $Mw_{(b1)}$ 、及該丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)中之最大的重量平均分子量 $Mw_{(b2)}$ 滿足下述(1)及(2)；

$$(1) 0.5 \leq Mw_{(A)} / Mw_{(b1)} \leq 2.3$$

$$(2) 30000 \leq Mw_{(b2)} \leq 120000。$$

2. 如請求項1之丙烯酸樹脂薄膜，其中該嵌段共聚物(B)之折射率為1.485~1.495。

3. 如請求項1或2之丙烯酸樹脂薄膜，其中該丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)包含：50~90質量%源自丙烯酸烷酯之結構單元與50~10質量%源自(甲基)丙烯酸芳香族酯之結構單元。

4. 如請求項1或2之丙烯酸樹脂薄膜，其中表面粗度為1.5nm以下。

5. 如請求項1或2之丙烯酸樹脂薄膜，其中表面之鉛筆硬度為HB以上。

2018年4月2日修正本

- 6.如請求項1或2之丙烯酸樹脂薄膜，其係於至少一面實施印刷。
- 7.一種積層薄膜，其係於如請求項1至6中任一項之丙烯酸樹脂薄膜之至少一方的面具備由金屬及/或金屬氧化物所構成的層、熱可塑性樹脂層或是基材層而成。
- 8.一種積層體，其係將如請求項1至6中任一項之丙烯酸樹脂薄膜或如請求項7之積層薄膜設置於表面。
- 9.一種丙烯酸樹脂薄膜之製造方法，其係

藉由包含將構成甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)之單體聚合的步驟、以及將構成丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之單體聚合的步驟而製造具有40~90質量%甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)與10~60質量%丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)之嵌段共聚物(B)，且

利用熔融混練70~88質量份的具有80質量%以上源自甲基丙烯酸甲酯之結構單元之甲基丙烯酸樹脂(A)、以及12~30質量份的該嵌段共聚物(B)，其中甲基丙烯酸樹脂(A)與嵌段共聚物(B)之合計為100質量份，並

將得到的甲基丙烯酸樹脂組成物成形，

該甲基丙烯酸樹脂(A)之重量平均分子量 $M_{w(A)}$ 、該甲基丙烯酸酯聚合物嵌段(b1)中之最大的重量平均分子量 $M_{w(b1)}$ 、及該丙烯酸酯聚合物嵌段(b2)中之最大的重量平均分子量 $M_{w(b2)}$ 滿足下述(1)及(2)；

$$(1) 0.5 \leq M_{w(A)} / M_{w(b1)} \leq 2.3$$

$$(2) 30000 \leq M_{w(b2)} \leq 120000。$$