



(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 I572628 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：102127211

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08F220/18 (2006.01) G02B5/30 (2006.01)

(30)優先權：2012/07/30 日本 2012-168675

(71)申請人：電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)
日本(72)發明人：野口哲央 NOGUCHI, TETSUO (JP)；大塚健史 OHTSUKA, TAKESHI (JP)；松本
真典 MATSUMOTO, MASAO (JP)；進藤有一 SHINDO, YUICHI (JP)

(74)代理人：葉信金

(56)參考文獻：

CN 101796086A

CN 102272640A

審查人員：楊薪傳

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物

(57)摘要

本發明提供一種甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物，其在不損害甲基丙烯酸樹脂的優良的透明性的前提下，通過在甲基丙烯酸樹脂中混合，能夠提高耐熱性，並且得到優良的外觀的成形品。本發明提供一種甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物，其由芳香族乙烯基單體單元 45~85 質量%、(甲基)丙烯酸酯單體單元 5~45 質量%、不飽和二羧酸酐單體單元 10~20 質量%構成，基於 ASTM D1003 測定的 2mm 厚度的總透光率為 88%以上。

發明摘要

※ 申請案號：102127211

※ 申請日：102.7.30

※IPC 分類：

C08F220/08 (2006.01)
G02B5/30 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物

【中文】

本發明提供一種甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物，其在不損害甲基丙烯酸樹脂的優良的透明性的前提下，通過在甲基丙烯酸樹脂中混合，能夠提高耐熱性，並且得到優良的外觀的成形品。本發明提供一種甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物，其由芳香族乙烯基單體單元 45~85 質量%、(甲基)丙烯酸酯單體單元 5~45 質量%、不飽和二羧酸酐單體單元 10~20 質量%構成，基於 ASTM D1003 測定的 2mm 厚度的總透光率為 88%以上。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物

【技術領域】

【0001】

本發明涉及甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物、甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物與甲基丙烯酸樹脂的樹脂組成物以及由該樹脂組成物構成的成形體。

【先前技術】

【0002】

透明樹脂用於家電製品的部件、或食品容器、雜貨等各種用途。近年來，作為代替顯像管型電視監測器的薄型液晶顯示元件或電致發光元件中的相位差膜、偏振膜保護膜、防反射膜、擴散板、導光板等光學部件，目前從輕量性、生產率、成本的方面出發多被採用。

【0003】

在光學用途中甲基丙烯酸樹脂被廣泛使用，但甲基丙烯酸樹脂雖然透明性等光學特性良好，但另一方面，存在耐熱性低等課題，僅用於限定的用途。

【0004】

作為提高耐熱性的樹脂，已知有使甲基丙烯酸甲酯與馬來酸酐與苯乙烯共聚而得到的共聚樹脂(例如，專利文獻 1)。

另外，也已知使包括芳香族乙烯基單體、(甲基)丙烯酸酯單體、不飽和二羧酸鹽亞胺衍生物以及不飽和二羧酸酐單體中的至少 1 種以上的單體共聚而得到的共聚樹脂(例如，專利文獻 2)。

【現有技術文獻】

【專利文獻】

【0005】

【專利文獻 1】 日本特開昭 57-153008 號公報

【專利文獻 2】 WO2009/031544

【發明內容】

【發明要解決的課題】

【0006】

專利文獻 1 中記載的樹脂與甲基丙烯酸樹脂相比，雖然在耐熱性方面優良，但在熱穩定性方面差，在成形加工時容易發生銀紋(Silver Streak)、氣體燒蝕、著色、氣泡等所謂成形不良現象，因此，用途受限。

專利文獻 2 中記載的樹脂雖然在耐熱性方面也優良，但在成形加工性方面差，容易發生波流痕或著色等成形不良現象，因此，用途受限。

【0007】

本發明是鑒於上述情況而完成的，提供一種甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物，其在不損害甲基丙烯酸樹脂的優良的透明性的前提下，通過在甲基丙烯酸樹脂中以一規定量混合，能夠提高耐熱性，並且得到優良的外觀的成形品。

【用於解決問題的方法】

【0008】

本發明的主旨如下。

(1)一種甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物，其由芳香族乙烯基單體單元 45~85 質量%、(甲基)丙烯酸酯單體單元 5~45 質量%、不飽和二羧酸酐單體單元 10~20 質量%構成，基於 ASTM D1003 測定的 2mm 厚度的總透光率為 88%以上。

(2)如(1)所述的共聚物，其由芳香族乙烯基單體單元 50~80 質量%、(甲基)丙烯酸酯單體單元 8~38 質量%、以及不飽和二羧酸酐單體單元 12~18 質量%構成。

(3)如(1)或(2)所述的共聚物，其中，重均分子量(Mw)為 10 萬~20 萬。

(4)一種樹脂組成物，其由(1)~(3)中任一項所述的共聚物 5~50 質量%、和甲基丙烯酸樹脂 50~95 質量%構成。

(5)如(4)所述的樹脂組成物，其特徵在於，甲基丙烯酸樹脂由(甲基)丙烯酸酯單體單元 70~100 質量%、芳香族乙烯基單體單元 0~30 質量%構成。

(6)一種成形體，其由(4)或(5)所述的樹脂組成物構成。

(7)如(6)所述的成形體，其為光學部件。

(8)如(7)所述的成形體，其為光學膜。

(9)如(8)所述的成形體，其為偏振膜保護膜、相位差膜、或防反射膜。

【發明效果】

【0009】

本發明可以提供一種甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物，其在不損害甲基丙烯酸樹脂的優良的透明性的前提下，通過在甲基丙烯酸樹脂中混合，能夠提高耐熱性，並且得到優良的外觀的成形品。

【圖式簡單說明】 無

【實施方式】

【0010】

<用詞的說明>

本申請說明書中，“~”的記號是指“以上”以及“以下”，例如，“A~B”的記載是指A以上且B以下。

【0011】

以下，對本發明的實施方式詳細進行說明。

【0012】

作為芳香族乙烯基單體單元，可以列舉來自苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、對叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -甲基-對甲基苯乙烯等各苯乙烯系單體的單元。其中，優選為苯乙烯單元。這些芳香族乙烯基單體單元可以為1種，也可以並用2種以上。

【0013】

作為(甲基)丙烯酸酯單體單元，可以列舉來自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸二環戊酯、甲基丙烯酸異冰片酯等各丙烯酸甲酯單體、以及丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-甲基己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸癸酯等各丙烯酸酯單體的單元。其中，優選為甲基丙烯酸甲酯單元。這些(甲基)丙烯酸酯單體單元可以為1種，也可以並用2種以上。

【0014】

作為不飽和二羧酸酐單體單元，可以列舉來自馬來酸酐、衣康酸酐、檸康酸酐、烏頭酸酐等各無水物單體的單元。其中，優選為馬來酸酐單元。不飽和二羧酸酐單體單元可以為1種，也可以並用2種以上。

【0015】

本發明的共聚物的構成單元為芳香族乙烯基單體單元45~85質量%、(甲基)丙烯酸酯系單體單元5~45質量%、不飽和二羧酸酐單體單元10~20質量%、優選為芳香族乙烯基單體單元50~80質量%、(甲基)丙烯酸酯單體單元8~38質量%、不飽和二羧酸酐單體單元12~18質量%。

【0016】

如果芳香族乙烯基單體單元為85質量%以下，則對甲基丙烯酸樹脂的耐熱性賦予效果提高，如果為80質量%以下，則耐熱性賦予效果進一步提高，因此優選。如果(甲基)丙烯酸酯單體單元為45質量%以下，則熱穩定性提高，在對混合到甲基丙烯酸樹脂中而得到的樹脂組成物進行成形加工時，得到具有良好的外觀的成形品，如果為38質量%以下，則熱穩定性進一步提高，在

對混合到甲基丙烯酸樹脂中而得到的樹脂組成物進行成形加工時，得到具有更加良好的外觀的成形品，因此優選。如果不飽和二羧酸酐單體單元為 20 質量%以下，則與甲基丙烯酸樹脂的相溶性提高，混合到甲基丙烯酸樹脂中而得到的樹脂組成物的透明性良好，並且能夠得到使耐熱性提高的樹脂組成物，如果為 18 質量%以下，則與甲基丙烯酸樹脂的相溶性進一步提高，混合到甲基丙烯酸樹脂中而得到的樹脂組成物的透明性更加良好，並且能夠得到使耐熱性提高的樹脂組成物，因此優選。另一方面，如果芳香族乙烯基單體單元為 45 質量%以上，則熱穩定性提高，對混合到甲基丙烯酸樹脂中而得到的樹脂組成物進行成形加工時，得到具有良好的外觀的成形品，如果為 50 質量%以上，則熱穩定性進一步提高，在對混合到甲基丙烯酸樹脂中而得到的樹脂組成物進行成形加工時，得到具有更加良好的外觀的成形品，因此優選。如果(甲基)丙烯酸酯單體單元為 5 質量%以上，則與甲基丙烯酸樹脂的相溶性提高，混合到甲基丙烯酸樹脂中而得到的樹脂組成物的透明性良好，並且能夠得到使耐熱性提高的樹脂組成物，如果為 8 質量%以上，則與甲基丙烯酸樹脂的相溶性進一步提高，混合到甲基丙烯酸樹脂中而得到的樹脂組成物的透明性更加良好，並且能夠得到使耐熱性提高的樹脂組成物，因此優選。另外，如果不飽和二羧酸酐單體單元為 10 質量%以上，則與甲基丙烯酸樹脂的相溶性提高，混合到甲基丙烯酸樹脂中而得到的樹脂組成物的透明性良好，並且對甲基丙烯酸樹脂的耐熱性賦予效果提高，如果為 12 質量%以上，則與甲基丙烯酸樹脂的相溶性進一步提高，混合到甲基丙烯酸樹脂中而得到的樹脂組成物的透明性更加良好，並且耐熱性賦予效果進一步提高，因此優選。

【0017】

本發明的共聚物在不阻礙發明效果的範圍內，在共聚物中可以包含芳香族乙烯基單體單元、(甲基)丙烯酸酯單體單元、以及不飽和二羧酸酐單體單元以外的、能夠共聚的乙烯基單體的單元，優選為 5 質量%以下。作為能夠共聚的乙烯基單體的單元，可以列舉來自丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化化乙烯基單體、丙烯酸、甲基丙烯酸等乙烯基羧酸單體、N-甲基馬來醯亞胺、N-乙基馬來醯亞胺、N-丁基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺等 N-烷基馬來醯亞胺單體、N-苯基馬來醯亞胺、N-甲基苯基馬來醯亞胺、N-氯苯基馬來醯亞胺等 N-芳基馬來醯亞胺單體等各單體的單元。能夠共聚的乙烯基單體的單元可以並用 2 種以上。

【0018】

本發明的共聚物基於 ASTM D1003 測定的 2mm 厚度的總透光率在 88% 以上，優選為 89% 以上，進一步優選為 90% 以上。如果 2mm 厚度的總透光率為 88% 以上，則混合到甲基丙烯酸樹脂中而得到的樹脂組成物的透明性變良

好。需要說明的是，總透光率是基於 ASTM D1003，使用霧度測量儀(日本電色工業公司製 NDH-1001DP 型)對使用注射成形機(東芝機械公司製 IS-50EPN)在料筒溫度 230℃、模具溫度 40℃ 的成形條件下成形的縱 90mm、橫 55mm、厚度 2mm 的鏡面板進行測定而得到的測定值。

【0019】

本發明的共聚物的重均分子量(M_w)優選為 10 萬~20 萬，更優選重均分子量(M_w)為 12 萬~18 萬。重均分子量(M_w)過大時，有時混合到甲基丙烯酸樹脂中而得到的樹脂組成物的成形性、成形品的外觀變差，重均分子量(M_w)過小時，有時成形性、成形品的強度變差。需要說明的是，重均分子量(M_w)是指用膠體滲透層析(或稱凝膠滲透色譜)(GPC)測定的聚苯乙烯換算的值，是在下述記載的測定條件下的測定值。

裝置名：SYSTEM-21 Shodex(昭和電工公司製)

色譜柱：將 3 根 PL gel MIXED-B 串聯

溫度：40℃

檢測：示差折射率

溶劑：四氫呋喃

濃度：2 質量%

標準曲線：使用標準聚苯乙烯(PS)(PL 公司製)製作。

【0020】

對本發明的共聚物的製造方法進行說明。

對聚合方式沒有特別限定，可以通過溶液聚合、本體聚合等公知的方法製造，但更優選為溶液聚合。用於溶液聚合的溶劑從難以產生副產物、不良影響少的觀點出發，優選為非聚合性。作為溶劑的種類，沒有特別的限定，例如，可以列舉丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、苯乙酮等酮類、四氫呋喃、1,4-二氧雜環己烷等醚類、甲苯、乙基苯、二甲苯、氯苯等芳香族烴，從單體或共聚物的溶解度、溶劑回收的容易性的觀點出發，優選為甲基乙基酮、甲基異丁基酮。溶劑的添加量相對於所得到的共聚物量 100 質量份而言，優選為 10~100 質量份，進一步優選為 30~80 質量份。如果為 10 質量份以上，則在控制反應速度以及聚合液粘度的方面適合，如果為 100 質量份以下，則在得到期望的重均分子量(M_w)的方面適合。

【0021】

聚合程序可以為間歇式聚合法、半間歇式聚合法、連續聚合法中的任意一種方式，但在得到期望的分子量範圍和透明性的方面，優選為間歇式聚合法。

【0022】

聚合方法沒有特別限定，從可以通過簡潔程序生產率良好地製造的觀點出發，優選為自由基聚合法。作為聚合引發劑，沒有特別的限定，例如可以使用二過氧化苯甲醯、叔丁基過氧化苯甲酸酯、1,1-雙(叔丁基過氧化)-2-甲基環己烷、叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯、叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基過氧化乙酸酯、二枯基過氧化物、乙基-3,3-二-(叔丁基過氧化)丁酸酯等公知的有機過氧化物、偶氮二異丁腈、偶氮雙環己烷甲腈、偶氮雙甲基丙腈、偶氮雙甲基丁腈等公知的偶氮化合物。這些聚合引發劑也可以並用 2 種以上。其中，優選使用 10 小時半衰期溫度為 70~110°C 的有機過氧化物。

【0023】

本發明的共聚物基於 ASTM D1003 測定的 2mm 厚度的總透光率為 88% 以上。只要得到滿足該條件的共聚物，則對其聚合步驟沒有特別限定，為了得到具有總透光率為 88% 以上的透明性的共聚物，必須以共聚組成分佈減小的方式進行聚合。芳香族乙烯基單體與不飽和二羧酸酐單體具有強交替共聚性，因此，優選連續地分次添加不飽和二羧酸酐單體以使與芳香族乙烯基單體和(甲基)丙烯酸酯單體的聚合速度對應的方法。關於聚合速度的控制，可以通過聚合溫度、聚合時間、以及添加聚合引發劑量來調節。連續地分次添加聚合引發劑時，更容易控制聚合速度，因此優選。

【0024】

另外，關於得到優選的重均分子量(Mw)的範圍即 10 萬~20 萬的共聚物的方法，除了聚合溫度、聚合時間、以及聚合引發劑添加量的調節以外，可以通過調節溶劑添加量以及鏈轉移劑添加量來得到。作為鏈轉移劑，沒有特別的限定，例如，可以使用正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯等公知的鏈轉移劑。

【0025】

在聚合結束後，也可以根據需要在聚合液中加入受阻酚類化合物、內酯類化合物、磷類化合物、硫類化合物等耐熱穩定劑、受阻胺類化合物、苯並三唑類化合物等耐光穩定劑、潤滑劑、增塑劑、著色劑、抗靜電劑、礦油等添加劑。其添加量相對於全部單體單元 100 質量份優選低於 0.2 質量份。這些添加劑可以單獨使用，也可以並用 2 種以上。

【0026】

關於從聚合液中回收本發明的共聚物的方法，沒有特別限定，可以使用公知的脫揮技術。例如可以列舉如下方法：使用齒輪泵，將聚合液連續地供給到雙螺桿脫揮擠出機中，將聚合溶劑和未反應單體等進行脫揮處理。需要說明的是，包含聚合溶劑和未反應單體等脫揮成分使用電容器等進行冷凝並回收，將冷凝液在蒸餾塔中精製，由此，聚合溶劑可以再利用。

【0027】

這樣得到的本發明的共聚物可以作為甲基丙烯酸樹脂的耐熱性提高劑使用。關於將本發明的共聚物與甲基丙烯酸樹脂進行混煉混合而得到樹脂組成物的方法，沒有特別限定，可以使用公知的熔融混煉技術。作為能夠適當使用的熔融混煉裝置，有：單螺杆擠出機、嚙合形同方向旋轉或嚙合形異方向旋轉雙螺杆擠出機、非嚙合形或不完全嚙合形雙螺杆擠出機等螺杆擠出機、班伯里密煉機、複合運動捏和機以及混合輥等。

【0028】

關於本發明的共聚物與甲基丙烯酸樹脂的混合比例，從所得到的樹脂組成物的透明性、色相、耐熱性、耐衝擊性、成形性的平衡優良出發，優選共聚物 5~50 質量%和甲基丙烯酸樹脂 50~95 質量%，進一步優選共聚物 10~30 質量%和甲基丙烯酸樹脂 70~90 質量%。

【0029】

從與本發明的共聚物的相溶性提高，得到的樹脂組成物的透明性、色相、耐熱性、成形性變良好出發，優選作為甲基丙烯酸樹脂的(甲基)丙烯酸酯單體單元 70~100 質量%、芳香族乙烯基單體單元 0~30 質量%，進一步優選(甲基)丙烯酸酯單體單元 75~100 質量%、芳香族乙烯基單體單元 0~25 質量%。

【0030】

在不阻礙本發明效果的範圍內，可以在樹脂組成物中混合穩定劑、增塑劑、潤滑劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、著色劑等。

【0031】

由本發明的共聚物和甲基丙烯酸樹脂構成的樹脂組成物，在不損害甲基丙烯酸樹脂的優良的透明性的前提下，作為課題的耐熱性得到改善，使用該樹脂組成物而得到的成形體在需要耐熱性的用途中也能夠廣泛採用。作為其用途可以例舉：車載部件、家電製品部件、以及光學部件等。在光學部件中，可以尤其適用於偏振膜保護膜、相位差膜、防反射膜等光學膜。

【0032】

在作為偏振膜保護膜使用的情況下，優選光學各向異性小，通過以下的(式 1)計算的面內相位差(Re)為 20nm 以下，優選為 10nm 以下，進一步優選為 5nm 以下，通過以下的(式 2)計算的厚度方向相位差(Rth)為 50nm 以下，優選為 20nm 以下，進一步優選為 5nm 以下。只要面內相位差(Re)為 20nm 以下、並且厚度方向相位差為 50nm 以下，則將偏振膜保護膜用於液晶顯示裝置的偏振片的情況下，不會產生液晶顯示裝置的對比度降低等問題，因此優選。

【0033】

$$Re=(n_x-n_y) \times d \cdots (\text{式 1})$$

$$Rth=\{(n_x+n_y) \div 2 - n_z\} \times d \cdots (\text{式 2})$$

需要說明的是，上述式中， n_x 、 n_y 以及 n_z 分別為將面內折射率達到最大的方向設為 X 軸、與 X 軸垂直的方向設為 Y 軸、膜的厚度方向設為 Z 軸時的各個軸向的折射率， d 為膜厚度。

【0034】

對偏振膜保護膜的製造方法沒有特別限定，可以使用熔融擠出膜成形法或溶液流涎成形法等公知的成形加工法。作為縮小光學各向異性的一例，可以列舉使用能夠彈性變形的柔性輥的方法，只要是能夠縮小光學各向異性的成形法，則可以使用任意的成形方法。另外，也可以將光學各向異性小的未拉伸膜直接用作偏振膜保護膜，為了提高膜強度，也可以將光學各向異性在允許的範圍內拉伸後的拉伸膜用作偏振膜保護膜。

另外，作為其他縮小光學各向異性的例子，可以列舉：將聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚苯醚等具有正的固有雙折射的聚合物進行混合的方法、添加針狀無機結晶微粒的方法等，只要是能夠縮小光學各向異性的方法，則可以使用任意的的方法。

【0035】

作為相位差膜、或防反射膜使用的情況下，與偏振膜保護膜同樣地膜成形後，優選使用拉伸後的拉伸膜，該拉伸後的拉伸膜是以達到期望的面內相位差(R_e)與厚度方向相位差(R_{th})的方式調節拉伸條件來進行拉伸。將該拉伸膜用作相位差膜或防反射膜的情況下，通常，多數情況下使用通過與其他拉伸膜層疊來轉換偏光的振動方向的 $\lambda/2$ 板、將圓偏光轉換成直線偏光、或將直線偏光轉換成圓偏光的 $\lambda/4$ 板。由此，只要具有適度的相位差顯示性即可，層疊的其他拉伸膜均以面內相位差(R_e)以及厚度方向相位差(R_{th})達到期望的相位差的方式進行調節來使用。

【實施例】

【0036】

<共聚物(A-1)的製造例>

預先製備在甲基異丁基酮中溶解馬來酸酐使其達到 20 質量%濃度的 20% 馬來酸酐溶液、和在甲基異丁基酮中稀釋使叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯達到 2 質量%的 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液，用於聚合。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜 (autoclave) 中投入 20%馬來酸酐溶液 2.4kg、苯乙烯 24kg、甲基丙烯酸甲酯 11.2kg、叔十二烷基硫醇 30g、甲基異丁基酮 2kg，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 87℃。在升 3 成溫後保持 87℃的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 1.8kg/小時的添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 375g/小時的添加速度分別連續地用 8 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 30g。在維持 20%馬來酸

酐溶液直接以 1.8kg/小時的分別添加速度的同時，以 8.25°C/小時的升溫速度用 4 小時升溫至 120°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 18kg 的時刻停止。升溫後，保持 120°C 1 小時後結束聚合。聚合液使用齒輪泵連續地供給到雙螺桿脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物 (A-1)。將所得到的共聚物 (A-1) 通過 C-13NMR 法進行組成分析。再用 GPC 裝置進行分子量測定。另外，通過注射成形機使 2mm 厚度的鏡面板成形，用霧度測量儀測定總透光率。將組成分析結果，分子量測定結果，以及總透光率將測定結果示於表 1。

【0037】

<共聚物(A-2)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 2.8kg、苯乙烯 24kg、甲基丙烯酸甲酯 10.4kg、叔十二烷基硫醇 40g，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 88°C。升溫後保持 88°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 2.1kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 375g/小時的分別添加速度分別連續地用 8 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 40g。20%馬來酸酐溶液直接保持 2.1kg/小時的分別添加速度的同時，以 8°C/小時的升溫速度用 4 小時升溫至 120°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 25.2kg 的時刻停止。升溫後，保持 120°C 1 小時後結束聚合的聚合液，使用齒輪泵連續地供給到雙螺桿脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物 (A-2)。關於所得到的共聚物 (A-2)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 1。

【0038】

<共聚物(A-3)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 3.4kg、苯乙烯 24kg、甲基丙烯酸甲酯 9.2kg、叔十二烷基硫醇 60g，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 88°C。升溫後保持 88°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 2.55kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 375g/小時的分別添加速度分別連續地用 8 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧

化異丙基單碳酸酯 40g。20%馬來酸酐溶液直接保持 2.55kg/小時的分別添加速度的同時，以 8°C/小時的升溫速度用 4 小時升溫至 120°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 30.6kg 的時刻停止。升溫後，保持 120°C 1 小時後結束聚合。聚合液使用齒輪泵連續地供給到雙螺桿脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(A-3)。關於所得到的共聚物(A-3)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 1。

【0039】

<共聚物(A-4)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 2kg、苯乙烯 24kg、甲基丙烯酸甲酯 12kg、叔十二烷基硫醇 40g、甲基異丁基酮 5kg，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 88°C。升溫後保持 88°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 1.5kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 375g/小時的分別添加速度分別連續地用 8 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 40g。20%馬來酸酐溶液直接保持 1.5kg/小時的分別添加速度的同時，以 8°C/小時的升溫速度用 4 小時升溫至 120°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 18kg 的時刻停止。升溫後，保持 120°C 1 小時後結束聚合。聚合液使用齒輪泵連續地供給到雙螺桿脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(A-4)。關於所得到的共聚物(A-4)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 1。

【0040】

<共聚物(A-5)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 3.8kg、苯乙烯 24kg、甲基丙烯酸甲酯 8.4kg、叔十二烷基硫醇 32g，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 88°C。升溫後保持 88°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 2.85kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 300g/小時的分別添加速度分別連續地用 8 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 40g。20%馬來酸酐溶液直接保持 2.85kg/小時的分別添加速

度的同時，以 8°C/小時的升溫速度用 4 小時升溫至 120°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 34.2kg 的時刻停止。升溫後，保持 120°C 1 小時後結束聚合。聚合液使用齒輪泵連續地供給到雙螺杆脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(A-5)。關於所得到的共聚物(A-5)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 1。

【0041】

<共聚物(A-6)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 2.8kg、苯乙烯 30.4kg、甲基丙烯酸甲酯 3kg、叔十二烷基硫醇 36g，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 88°C。升溫後保持 88°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 1.4kg/小時的分別添加速度，將甲基丙烯酸甲酯以 56g/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 300g/小時的分別添加速度分別連續地用 10 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 60g。20%馬來酸酐溶液以及甲基丙烯酸甲酯分別直接保持 1.4kg/小時、56g/小時的分別添加速度的同時，以 4°C/小時的升溫速度用 9 小時升溫至 124°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在累計達到 25.2kg 的時刻、甲基丙烯酸甲酯的分別添加在累計達到 1kg 的時刻，停止各自的分別添加。升溫後，保持 124°C 1 小時後結束聚合。聚合液使用齒輪泵連續地供給到雙螺杆脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(A-6)。關於所得到的共聚物(A-6)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 1。

【0042】

<共聚物(A-7)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 2.8kg、苯乙烯 13.8kg、甲基丙烯酸甲酯 16kg、叔十二烷基硫醇 48g，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 88°C。升溫後保持 88°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 2.8kg/小時的分別添加速度，將苯乙烯以 0.5kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 300g/小時的分別添加速度分別連續地用 6 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 20g。20%馬來酸酐溶

液以及苯乙烯分別直接保持 2.8kg/小時、0.5kg/小時的分別添加速度的同時，以 10°C/小時的升溫速度用 3 小時升溫至 118°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在累計達到 25.2kg 的時刻、苯乙烯的分別添加在累計達到 4.5kg 的時刻，停止各自的分別添加。升溫後，在 118°C 保持 1 小時後結束聚合。聚合液使用齒輪泵連續地供給到雙螺桿脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(A-7)。關於所得到的共聚物(A-7)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 1。

【0043】

<共聚物(A-8)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 2.8kg、苯乙烯 24kg、甲基丙烯酸甲酯 10.4kg，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 88°C。升溫後保持 88°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 1.68kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 200g/小時的分別添加速度分別連續地用 10 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 20g。20%馬來酸酐溶液直接保持 1.68kg/小時的分別添加速度的同時，以 6.4°C/小時的升溫速度用 5 小時升溫至 120°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 25.2kg 的時刻停止。升溫後，在 120°C 保持 1 小時後結束聚合而得到的聚合液，使用齒輪泵連續地供給到雙螺桿脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(A-8)。關於所得到的共聚物(A-8)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 1。

【0044】

<共聚物(A-9)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 2.8kg、苯乙烯 24kg、甲基丙烯酸甲酯 10.4kg、叔十二烷基硫醇 300g，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 88°C。升溫後保持 88°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 2.1kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 375g/小時的分別添加速度分別連續地用 8 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 40g。20%馬來酸酐溶液直接保持 2.1kg/小時的分別添加速

度的同時，以 8°C/小時的升溫速度用 4 小時升溫至 120°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 25.2kg 的時刻停止。升溫後，在 120°C 保持 1 小時後結束聚合而得到的聚合液，使用齒輪泵連續地供給到雙螺桿脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(A-9)。關於所得到的共聚物(A-9)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 1。

【0045】

<共聚物(B-1)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 12kg、苯乙烯 24kg、甲基丙烯酸甲酯 11.2kg、叔十二烷基硫醇 30g、甲基異丁基酮 2kg，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 87°C。升溫後保持 87°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 0.75kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 375g/小時的分別添加速度分別連續地用 12 小時持續添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 30g。20%馬來酸酐溶液直接保持 0.75kg/小時的分別添加速度的同時，以 8.25°C/小時的升溫速度用 4 小時升溫至 120°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 12kg 的時刻停止。升溫後，在 120°C 保持 1 小時後結束聚合。聚合液使用齒輪泵連續地供給到雙螺桿脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(B-1)。關於所得到的共聚物(B-1)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 2。

【0046】

<共聚物(B-2)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 2.8kg、苯乙烯 24kg、甲基丙烯酸甲酯 10.4kg、叔十二烷基硫醇 40g，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 88°C。升溫後保持 88°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 2.1kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 750g/小時的分別添加速度分別連續地用 8 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 40g。20%馬來酸酐溶液直接保持 2.1kg/小時的分別添加速度的

同時，以 8°C/小時的升溫速度用 4 小時升溫至 120°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 25.2kg 的時刻停止。升溫後，在 120°C 保持 1 小時後結束聚合。聚合液使用齒輪泵連續地供給到雙螺杆脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(B-2)。關於所得到的共聚物(B-2)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 2。

【0047】

<共聚物(B-3)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 8kg、苯乙烯 0.8kg、甲基丙烯酸甲酯 17.6kg、叔十二烷基硫醇 30g，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 88°C。升溫後保持 88°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 2.5kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 250g/小時的分別添加速度分別連續地用 6 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 10g。20%馬來酸酐溶液直接保持 2.5kg/小時的分別添加速度的同時，以 16°C/小時的升溫速度用 2 小時升溫至 120°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 20kg 的時刻停止。升溫後，在 120°C 保持 1 小時後結束聚合。聚合液使用齒輪泵連續地供給到雙螺杆脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(B-3)。關於所得到的共聚物(B-3)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 2。

【0048】

<共聚物(B-4)的製造例>

預先製備在甲基異丁基酮中溶解馬來酸酐使其達到 10 質量%濃度的 10%馬來酸酐溶液、在甲基異丁基酮中稀釋使叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯達到 2 質量%的 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液，用於聚合。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 10%馬來酸酐溶液 2kg、苯乙烯 24kg、甲基丙烯酸甲酯 14kg、叔十二烷基硫醇 48g、甲基異丁基酮 2kg，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 90°C。升溫後保持 90°C 的同時，將 10%馬來酸酐溶液以 1.5kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 300g/小時的分別添加速度分別連續地用 8 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 40g。10%馬來酸酐溶液直接保持 1.5kg/小時的分別添加速度的同時，以 7.5°C/小時的升溫速度用 4 小時升溫至 120°C。

10%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 18kg 的時刻停止。升溫後，在 120°C 保持 1 小時後結束聚合。聚合液使用齒輪泵連續地供給到雙螺桿脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(B-4)。關於所得到的共聚物(B-4)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 2。

【0049】

<共聚物(B-5)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 5kg、苯乙烯 24kg、甲基丙烯酸甲酯 6kg、叔十二烷基硫醇 32g，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 88°C。升溫後保持 88°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 3.75kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 300g/小時的分別添加速度分別連續地用 8 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 40g。20%馬來酸酐溶液直接保持 3.75kg/小時的分別添加速度的同時，以 8°C/小時的升溫速度用 4 小時升溫至 120°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 45kg 的時刻停止。升溫後，在 120°C 保持 1 小時後結束聚合。聚合液使用齒輪泵連續地供給到雙螺桿脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(B-5)。關於所得到的共聚物(B-5)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 2。

【0050】

<共聚物(B-6)的製造例>

20%馬來酸酐溶液和 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液與 A-1 同樣地製備。

在具備攪拌機的 120 升的高壓釜中投入 20%馬來酸酐溶液 1.2kg、苯乙烯 35.2kg、叔十二烷基硫醇 30g、甲基異丁基酮 2kg，將氣相部用氮氣置換後，在攪拌的同時用 40 分鐘升溫至 92°C。升溫後保持 92°C 的同時，將 20%馬來酸酐溶液以 0.76kg/小時的分別添加速度，以及將 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液以 250g/小時的分別添加速度分別連續地用 15 小時持續地添加。然後，停止 2%叔丁基過氧化-2-乙基己酸酯溶液的分別添加，添加叔丁基過氧化異丙基單碳酸酯 60g。20%馬來酸酐溶液直接保持 0.76kg/小時的分別添加速度的同時，以 4°C/小時的升溫速度用 9 小時升溫至 128°C。20%馬來酸酐溶液的分別添加在分別添加量累計達到 18.24kg 的時刻停止。升溫後，在 128°C

保持 1 小時後結束聚合。聚合液使用齒輪泵連續地供給到雙螺桿脫揮擠出機中，將甲基異丁基酮以及微量的未反應單體等進行脫揮處理，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的共聚物(B-6)。關於所得到的共聚物(B-6)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 2。

【0051】

<甲基丙烯酸樹脂(C-1)的製造例>

將帶攪拌機的容積 20 升的完全混合型反應器、容積 40 升的塔式活塞式流動型反應器、帶預熱器的脫揮槽串聯連接來構成。向由甲基丙烯酸甲酯 98 質量份、丙烯酸乙酯 2 質量份、乙基苯 18 質量份構成的混合溶液中，進一步混合 1,1-雙(叔丁基過氧化)-環己烷(日本油脂公司製 PERHEXA C)0.02 質量份、正十二烷基硫醇(花王公司製 THIOKALCOL 20)0.3 質量份、十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羥基苯基)丙酸酯(汽巴精化公司製 IRGANOX1076)0.1 質量份，形成原料溶液。將該原料溶液以每小時 6kg 導入控制為溫度 120℃ 的完全混合型反應器中。需要說明的是，完全混合型反應器的攪拌數以 200rpm 來實施。接著，從完全混合型反應器連續地抽出反應液，導入以朝向流動的方向具有溫度 130℃ 至 150℃ 的梯度的方式進行調節的塔式活塞式流動型反應器中。將該反應液在預熱器中加熱的同時，導入在溫度 240℃ 下控制為壓力 1.0kPa 的脫揮槽中，除去未反應單體等揮發成分。將該樹脂液用齒輪泵抽出，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的甲基丙烯酸樹脂(C-1)。關於所得到的甲基丙烯酸樹脂(C-1)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 3。

【0052】

<甲基丙烯酸樹脂(C-2)的製造例>

將帶攪拌機的容積 20 升的完全混合型反應器、容積 40 升的塔式活塞式流動型反應器、帶預熱器的脫揮槽串聯連接來構成。向由甲基丙烯酸甲酯 78 質量份、苯乙烯 22 質量份、乙基苯 12 質量份構成的混合溶液中進一步混合 1,1-雙(叔丁基過氧化)-環己烷(日本油脂公司製 PERHEXA C)0.02 質量份、正十二烷基硫醇(花王公司製 THIOKALCOL 20)0.3 質量份、十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羥基苯基)丙酸酯(汽巴精化公司製 IRGANOX1076)0.1 質量份，形成原料溶液。將該原料溶液以每小時 6kg 導入控制為溫度 125℃ 的完全混合型反應器中。需要說明的是，完全混合型反應器的攪拌數以 200rpm 來實施。接著，從完全混合型反應器連續地抽出反應液，導入以朝向流動的方向具有溫度 130℃ 至 150℃ 的梯度的方式進行調節的塔式活塞式流動型反應器中。將該反應液在預熱器中加熱的同時，導入在溫度 240℃ 下控制為壓力 1.0kPa 的脫揮槽中，除去未反應單體等揮發成分。將該樹脂液用齒輪泵抽出，擠出成繩股狀並切割，由此，得到顆粒形狀的甲基丙烯酸樹脂(C-2)。關於所得到的甲基

丙烯酸樹脂(C-2)，與 A-1 同樣地測定組成分析、分子量、以及總透光率。將測定結果示於表 3。

【0053】

【表 1】

【表 1】

共聚物(A-1)~(A-7)的分析結果		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
組成分析: ST 單元	質量%	59.9	60.0	60.1	59.8	60.1	75.3	46.7	60.0	60.0
組成分析: MMA 單元	質量%	27.7	25.6	22.5	29.8	20.3	10.0	39.1	25.4	25.6
組成分析: MAH 單元	質量%	12.4	14.4	17.4	10.4	19.6	14.7	14.2	14.6	14.4
重均分子量(Mw) × 10 ⁴	g/mol	18.0	15.3	12.6	15.1	15.5	14.6	15.3	24.5	8.9
2mm 厚鏡面板的總透光率	%	91.2	91.8	91.1	90.8	90.2	89.8	89.5	90.3	91.5

※表中的 ST 是表示苯乙烯單體的縮寫、MMA 是表示甲基丙烯酸甲酯單體的縮寫、MAH 是表示馬來酸酐單體的縮寫。

【0054】

【表 2】

【表 2】

共聚物(B-1)~(B-6)的分析結果		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
組成分析: ST 單元	質量%	59.4	60.6	20.7	59.6	60.2	87.6
組成分析: MMA 單元	質量%	27.9	25.6	65.3	35.2	14.2	0.0
組成分析: MAH 單元	質量%	12.7	13.8	14.0	5.2	25.6	12.4
重均分子量(Mw) × 10 ⁴	g/mol	18.0	15.5	15.5	14.1	15.5	17.7
2mm 厚鏡面板的總透光率	%	84.3	79.1	88.8	90.1	90.0	88.0

※表中的 ST 是表示苯乙烯單體的縮寫、MMA 是表示甲基丙烯酸甲酯單體的縮寫、MAH 是表示馬來酸酐單體的縮寫。

【0055】

【表 3】

【表 3】

甲基丙烯酸樹脂(C-1)~(C-2)的分析結果		C-1	C-2
組成分析: MMA 單元	質量%	98.0	77.8
組成分析: EA 單元	質量%	2.0	0.0
組成分析: ST 單元	質量%	0.0	22.2
重均分子量(Mw) × 10 ⁴	g/mol	7.5	8.3
2mm 厚鏡面板的總透光率	%	92.0	91.8

※表中的 MMA 是表示甲基丙烯酸甲酯單體的縮寫、EA 是表示丙烯酸乙酯單體的縮寫、ST 是表示苯乙烯單體的縮寫。

【0056】

<實施例、比較例>

使用亨舍爾混合機，將上述製造例中記載的共聚物(A-1)~(A-9)、或共聚物(B-1)~(B-6)、甲基丙烯酸樹脂(C-1)~(C-2)以表 4~表 5 中示出的比例(質量%)進行混合後，用雙螺杆擠出機(東芝機械公司製 TEM-35B)在料筒溫度 230℃ 下進行熔融混煉，形成顆粒，得到樹脂組成物。

關於該樹脂組成物，進行以下的評價。將評價結果示於表 4~表 5。

【0057】

(總透光率、以及 Haze(霧度))

總透光率、以及 Haze 是基於 ASTM D1003，使用霧度測量儀(日本電色工業公司製 NDH-1001DP 型)，對使用注射成形機(東芝機械公司製 IS-50EPN)在料筒溫度 230℃、模具溫度 40℃ 的成形條件下成形的縱 90mm、橫 55mm、厚度 2mm 的鏡面板進行測定。

【0058】

(卻貝(Charpy)衝擊強度)

卻貝衝擊強度是基於 JIS K7111-1：2006，使用無切口試驗片，打擊方向採用刀口朝前來進行測定。需要說明的是，測定機使用東洋精機製作所公司製造的數位衝擊試驗機。

【0059】

(維卡軟化溫度) (Vicat Softening Temperature、VST)

維卡軟化溫度是基於 JIS K7206：1999，通過 50 法(載荷 50N、升溫速度 50℃/小時)使用 10mm×10mm、厚度 4mm 的試驗片進行測定。需要說明的是，測定機使用東洋精機製作所公司製造的 HDT&VSPT 試驗裝置。

【0060】

(注射成形品的外觀)

使用注射成形機(東芝機械公司製 IS-50EPN)，在料筒溫度 230℃、模具溫度 40℃ 的成形條件下製作直徑 30mm、高度 50mm 的圓柱狀成形品的樣品 50 個，通過目視計數發生鍍銀、波流痕、氣體燒蝕、著色、氣泡等外觀不良的樣品數，由此，進行外觀評價。評價基準如下。

◎：外觀不良的樣品數為 0 個

○：外觀不良的樣品數為 1~2 個

△：外觀不良的樣品數為 2~5 個

×：外觀不良的樣品數為 6 個以上

【0061】
【表 4】

【表 4】

			實施例														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
樹脂組成物	共聚物	A-1	25											30	50		
		A-2		25	50	75										25	
		A-3					10	25									
		A-4															25
		A-5							25								
		A-6								25							
		A-7									25						
		A-8										25					
		A-9											25				
	甲基丙烯酸樹脂	C-1	75	75	50	25	90	75	75	75	75	75	75				
		C-2												70	50	75	75
評價	總透光率 (%)		90.5	90.8	90.4	89.5	90.7	90.4	88.0	89.1	86.5	90.5	90.8	90.8	90.5	90.5	89.5
	Haze (%)		0.5	0.5	0.7	1.0	0.4	0.6	1.8	1.2	2.4	2.8	0.5	0.5	0.6	0.6	1.0
	卻貝衝擊強度 [無切口](kJ/m ²)		17.6	16.1	14.4	12.7	18.3	15.3	14.8	14.3	15.7	16.3	10.9	16.0	14.5	15.5	15.0
	維卡軟化溫度(℃)		113	115	120	123	111	117	118	112	115	115	112	115	119	115	111
	注射成形品的外觀		◎	◎	○	△	◎	◎	○	◎	△	△	○	◎	○	◎	◎

【0062】
【表 5】

【表 5】

			比較例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
樹脂組成物	共聚物	B-1	25						30			
		B-2		25						25		
		B-3			25							
		B-4				25						
		B-5					25					
		B-6						25				
	甲基丙烯酸樹脂	C-1	75	75	75	75	75	75			100	
		C-2							70	75		100
評價	總透光率 (%)		82.3	77.6	87.5	64.5	73.5	86.3	83.6	75.1	92.0	91.8
	Haze (%)		20.6	41.5	2.4	96.0	78.2	10.3	15.3	56.5	0.3	0.3
	卻貝衝擊強度 [無切口](kJ/m ²)		15.6	12.2	14.7	9.8	6.3	13.5	16.0	10.0	18.8	18.5
	維卡軟化溫度(℃)		110	112	112	107	109	112	112	109	107	107
	注射成形品的外觀		×	×	×	×	×	△	×	×	◎	◎

【0063】

將實施例 1、2 以及比較例 1、2 中使用的顆粒在 90℃ 下乾燥 2 小時後，使用 40mmΦ 單螺杆擠出機和 300mm 寬度的 T 型模，在 260℃ 下擠出，將由此得到的片狀的熔融樹脂用柔性輥進行壓接後，用冷卻輥進行冷卻，得到寬度

250mm、厚度 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ 的膜。關於該膜，進行以下的評價。將評價結果示於表 6。

【0064】

(膜外觀)

目視未拉伸膜中央部 1m^2 (寬度 $200\text{mm} \times 5\text{m}$)，通過以下的基準進行外觀評價。評價基準如下。

◎：目視可見的微小缺陷($0.08 \sim 0.2\text{mm}$)低於 5 個、沒有發生分模線和熔體斷裂等明顯的不良現象的膜

×：明顯的缺陷為 1 個以上(包含發泡等的 0.2mm 以上的缺陷)、目視可見的微小的缺陷為 5 個以上、或發生分模線和熔體斷裂等明顯的不良現象中與任意一個相當的膜。

【0065】

(膜強度)

從未拉伸膜切割出試驗片，通過以下的條件進行落球衝擊試驗，測定 50% 破壞能量。

試驗片：縱 $50\text{mm} \times$ 橫 $50\text{mm} \times$ 膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ 的未拉伸膜

重錘：直徑 11mm 、重度 5.45g 的鐵球

固定狀態：用內徑 43mm 的環夾住膜，用夾子固定上下左右 4 個部位基於 JIS K7211，以 1cm 間隔測定 50%破壞高度，計算 50%破壞能量。

【0066】

(相位差測定)

使用未拉伸膜，在以下的條件下進行拉伸。

裝置名：雙軸拉伸試驗裝置 EX10-B

試驗片：縱 $90\text{mm} \times$ 橫 $90\text{mm} \times$ 膜厚 $100 \pm 5 \mu\text{m}$ 的未拉伸膜

拉伸溫度：維卡軟化溫度 $+5^\circ\text{C}$

拉伸倍率：2.0 倍

拉伸速度： $25\text{mm}/\text{分鐘}$

拉伸方法：自由寬度單軸拉伸

未拉伸膜、拉伸膜的相位差測定，使用如下的裝置，測定面內相位差 $\text{Re}(590)$ 以及厚度相位差 Rth 。但是，關於因膜強度不足而在拉伸時斷裂的情況，由於不能測定，因此設為不合格。

裝置：雙折射測定裝置“王子測量公司製 KOBRA-WR”

測定波長： 590nm

【0067】

【表 6】

			實施例		比較例	
			16	17	11	12
樹脂組成物	共聚物	A-1	25			
		A-2		25		
		B-1			25	
		B-2				25
	甲基丙烯酸樹脂	C-1	75	75	75	75
評價	膜外觀		◎	◎	×	×
	膜強度(mJ)		16	13	3	2
	未拉伸品的面內相位差 Re(nm)		3.1	2.5	4.0	4.8
	未拉伸品的厚度相位差 Rth(nm)		-1.5	-1.3	-1.9	-2.4
	拉伸後的面內相位差 Re(nm)		126.3	118.5	斷裂	斷裂
	拉伸後的厚度相位差 Rth(nm)		-62.3	-58.9	斷裂	斷裂

【0068】

涉及將本發明的甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物(A-1)~(A-9)、與甲基丙烯酸樹脂混合而成的樹脂組成物的實施例，透明性、衝擊強度、耐熱性以及成形品的外觀均優良，但涉及將與本發明的條件不符的共聚物(B-1)~(B-6)與甲基丙烯酸樹脂混合而成的樹脂組成物的比較例中，透明性、衝擊強度、耐熱性以及成形品的外觀中的任意物性變差。

【產業上的可利用性】

【0069】

本發明可以提供一種甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物，在不損害甲基丙烯酸樹脂的優良的透明性的前提下，通過在甲基丙烯酸樹脂中混合，能夠提高耐熱性，並且得到優良的外觀的成形品。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】(請換頁單獨記載)

申請專利範圍

1. 一種甲基丙烯酸樹脂耐熱性提高用的共聚物，其由芳香族乙烯基單體單元 45~85 質量%、(甲基)丙烯酸酯單體單元 5~45 質量%、不飽和二羧酸酐單體單元 10~20 質量%構成，基於 ASTM D1003 測定的 2mm 厚度的總透光率為 88%以上，

而且其重均分子量(Mw)為 10 萬~20 萬但不包含 20 萬。

2. 如請求項 1 所述的共聚物，其由芳香族乙烯基單體單元 50~80 質量%、(甲基)丙烯酸酯單體單元 8~38 質量%、以及不飽和二羧酸酐單體單元 12~18 質量%構成。

3. 如請求項 1 或 2 所述的共聚物，其中，重均分子量(Mw)為 12 萬~18 萬。

4. 一種樹脂組成物，其由請求項 1~3 中任一項所述的共聚物 5~50 質量%、和甲基丙烯酸樹脂 50~95 質量%構成。

5. 如請求項 4 所述的樹脂組成物，其特徵在於，甲基丙烯酸樹脂由(甲基)丙烯酸酯單體單元 70~100 質量%、芳香族乙烯基單體單元 0~30 質量%構成。

6. 一種成形體，其由請求項 4 或 5 所述的樹脂組成物構成。

7. 如請求項 6 所述的成形體，其為光學部件。

8. 如請求項 7 所述的成形體，其為光學膜。

9. 如請求項 8 所述的成形體，其為偏振膜保護膜、相位差膜、或防反射膜。