

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 8 月 21 日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/125555 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 230/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/007696

(22) 国際出願日: 2013 年 12 月 27 日(27.12.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-029066 2013 年 2 月 18 日(18.02.2013) JP
特願 2013-140219 2013 年 7 月 3 日(03.07.2013) JP

(71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番
地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 阿部 達(ABE, Toru); 〒9592691 新潟県胎
内市倉敷町 2 番 2 8 号株式会社クラレ内 Niigata
(JP). 中原 淳裕(NAKAHARA, Atsuhiko); 〒9592691
新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号株式会社クラレ
内 Niigata (JP). 小西 啓之(KONISHI, Hiroyuki); 〒
9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号株式会
社クラレ内 Niigata (JP). 小澤 宙(OZAWA,
Hiroshi); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8
号株式会社クラレ内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 菊間 忠之(KIKUMA, Tadayuki); 〒
1080073 東京都港区三田二丁目 1 4 番 5 号 フ

ロイントウ三田 7 1 2 菊間川北特許事務所
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

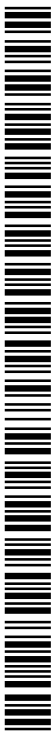
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COPOLYMER AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 共重合体および成形体

(57) Abstract: Provided is a copolymer which contains a structural unit (I) derived from a phosphonate-based monomer (1) such as diethylmethacryloyloxymethyl phosphonate or diethyl-2-methacryloyloxyethyl phosphonate and a structural unit (II) derived from a radically polymerizable monomer (2) such as methacrylic acid, acrylic acid, 8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanyl methacrylate or t-butyl methacrylate, and in which the content of phosphorus atoms derived from the phosphonate-based monomer (1) is 2.0-6.0 mass % relative to the mass of the copolymer. Also provided is a molded body that contains this copolymer.

(57) 要約: ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート、ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネートなどのホスホネート系単量体 (1) に由来する構造単位 (I) と、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸 8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル、メタクリル酸 t-ブチルなどのラジカル重合性単量体 (2) に由来する構造単位 (II) とを含有し、且つ 前記ホスホネート系単量体 (1) に由来するリン原子の含有量が共重合体の質量に対して 2.0~6.0 質量%である、共重合体。該共重合体を含有する成形体。



WO 2014/125555 A1

明 細 書

発明の名称： 共重合体および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、透明性および難燃性に優れ、且つ高いガラス転移温度を有する共重合体、およびかかる共重合体を含む成形体に関する。

背景技術

[0002] 透明性に優れる樹脂は、光学材料、照明材料、看板、装飾部材等の用途に用いられている。これらの用途において、難燃性を求められることがある。

樹脂の難燃性を高める方法として、樹脂に塩基性炭酸マグネシウムなどの無機化合物を配合した樹脂組成物が知られている（例えば特許文献1参照）。しかしながら、かかる樹脂組成物は、通常、透明性が低いため、光学材料などの高い透明性を求められる用途には適さない。

[0003] 難燃性を高める別の方法として、リン酸エステルや含ハロゲン縮合リン酸エステルを配合した樹脂組成物が知られている（例えば特許文献2、3、4参照）。しかしながら、これら樹脂組成物は、使用経過に伴って、配合したリン酸エステルや含ハロゲン縮合リン酸エステルが表面に析出して、表面白化や難燃性低下を引き起こすことがある。また、含ハロゲン縮合リン酸エステルを配合した樹脂組成物は、燃焼時に毒性や金属腐食性を有するハロゲンガスを発生するおそれがある。

[0004] また、ホスホネート系単量体やリン酸エステル系単量体を（メタ）アクリル酸アルキルエステルと共重合してなる共重合体が提案されている（特許文献5および6、非特許文献1および2参照）。しかしながら、これら共重合体の難燃性を高めるためには、ホスホネート系単量体やリン酸エステル系単量体の共重合比率を増やす必要があり、この結果、得られる共重合体のガラス転移温度が低下するため、高温下で使用する用途には適さないものとなる。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭61－141759号公報
特許文献2：特開昭59－41349号公報
特許文献3：特開平9－302191号公報
特許文献4：特開平9－169882号公報
特許文献5：特開平10－77308号公報
特許文献6：特開2003－137915号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：Polymer Degradation and Stability, Vol. 70, 2000, p425-436.
非特許文献2：Polymer Degradation and Stability, Vol. 74, 2001, p441-447.
非特許文献3：Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1988, Vol. 26, p1791-1807.
非特許文献4：Polymer Degradation and Stability, 2002, Vol. 77, p227-233.
非特許文献5：Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, Vol. 49, 2008-2017

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、透明性および難燃性に優れ、且つ高いガラス転移温度を有する共重合体を提供することである。

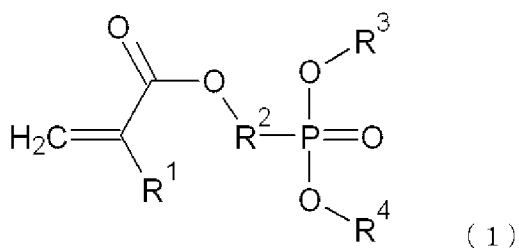
課題を解決するための手段

- [0008] 前記目的を達成するために検討した結果、以下の態様を包含する本発明を完成するに至った。
- [0009] 〔1〕 式(1)で示されるホスホネート系単量体に由来する構造単位(I)と、

メタクリル酸、アクリル酸、式（2 a）で示されるラジカル重合性単量体、式（2 b）で示されるラジカル重合性単量体、および式（2 c）で示されるラジカル重合性単量体からなる群より選ばれる少なくとも一つのラジカル重合性単量体（2）に由来する構造単位（II）とを含有し、且つ

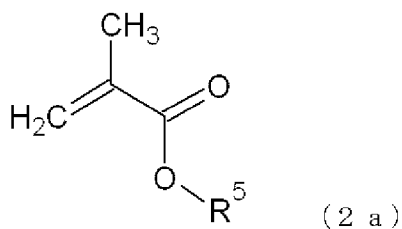
式（1）で示されるホスホネート系単量体に由来するリン原子の含有量が共重合体の質量に対して2.0～6.0質量%である、共重合体。

[0010] [化1]



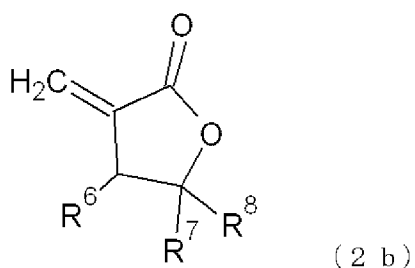
（式（1）中、R¹は水素原子またはメチル基を表し、R²は炭素数1～4のアルキレン基を表し、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表す。）

[0011] [化2]



（式（2 a）中、R⁵は、多環脂肪族炭化水素基またはアルキル置換単環脂肪族炭化水素基を表す。）

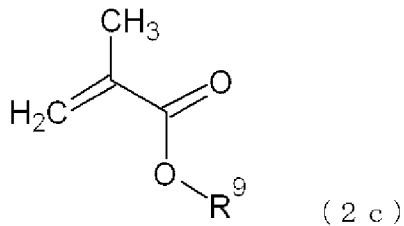
[0012] [化3]



（式（2 b）中、R⁶およびR⁷は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～

10のアルキル基を表し、R⁸は炭素数1～10のアルキル基を表す。)

[0013] [化4]



(式(2c)中、R⁹は $-\text{CH}_2\text{CHR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{CHR}^{10}-\text{CHR}^{11}\text{R}^{12}$ または $-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{13}$ 表わし、R¹⁰、R¹¹およびR¹³はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を表し、R¹²は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)

[0014] [2] 構造単位(II)の量が全構造単位の質量に対して5～60質量%である[1]に記載の共重合体。

[3] 前記R⁵が、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタジエニル基、アダマンチル基、または4-tert-ブチルシクロヘキシル基である[1]または[2]に記載の共重合体。

[4] 前記[1]～[3]のいずれかひとつに記載の共重合体を含有する成形体。

発明の効果

[0015] 本発明の共重合体および成形体は、透明性および難燃性に優れるとともに、高いガラス転移温度を有するので、耐熱性を要する分野においても用いることができる。本発明の共重合体および成形体は、燃焼した際に生成する炭化物(チャー)の量が、ホスホネート系単量体(1)のみからなる重合体に比べて特に多い。チャーは伝熱と燃焼ガスの拡散を抑制して、難燃効果を高める。炭化物(チャー)生成量の増大は、ホスホネート系単量体(1)とラジカル重合性単量体(2)とを組み合わせることによる相乗効果であると推定する。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の共重合体は、構造単位(I)および構造単位(II)を含有するもので

ある。

[0017] 構造単位 (I) は式 (1) で示されるホスホネート系単量体 (以下、「ホスホネート系単量体 (1)」) といふことがある。) に由来するものである。

式 (1) 中の R^1 は、水素原子またはメチル基を表す。

式 (1) 中の R^2 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を表す。アルキレン基は 2 価の炭化水素基である。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基 (別名: プロパン-1, 2-ジイル基)、テトラメチレン基、ブタン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基などが挙げられる。これらのうち経済性の観点からメチレン基またはエチレン基が好ましい。

[0018] 式 (1) 中の R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。該アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、*i*-ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

[0019] ホスホネート系単量体 (1) の具体例としては、ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート、ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート、ジエチル 1-メタクリロイルオキシエチルホスホネート、ジメチル 3-メタクリロイルオキシプロピルホスホネート、ジメチル 2-メタクリロイルオキシプロピルホスホネート、ジメチル 4-メタクリロイルオキシブチルホスホネート、ジメチル 3-メタクリロイルオキシブチルホスホネート、ジメチル 2-メタクリロイルオキシブチルホスホネート; ジエチルアクリロイルオキシメチルホスホネート、ジエチル 2-アクリロイルオキシエチルホスホネート、ジメチル 3-アクリロイルオキシプロピルホスホネート、ジメチル 2-アクリロイルオキシプロピルホスホネート、ジメチル 4-アクリロイルオキシブチルホスホネート、ジメチル 3-アクリロイルオキシブチル

ホスホネート、ジメチル 2-アクリロイルオキシブチルホスホネートなどが挙げられる。これらのうち、共重合体の難燃性を高める観点から、ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネートおよびジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネートが好ましい。これらホスホネート系単量体（1）は 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0020] 本発明の共重合体に含まれる構造単位（I）の量は、難燃性と耐熱性が両立させるという観点から、共重合体に含まれる全構造単位のマール数に対して、好ましくは 15～28 マール%、より好ましくは 18～26 マール%である。構造単位（I）の含有量が 15 マール%以上であることで難燃性が高くなり、該含有量が増加すると共重合体の難燃性は高まる傾向にあるが、28 マール%を超えると、該共重合体のガラス転移温度は低下する傾向がある。当然だが、ホスホネート系単量体（1）を 2 種以上組み合わせ用いる場合、上記したホスホネート系単量体（1）に由来する構造単位（I）の含有量は、かかる 2 種以上のホスホネート系単量体（1）に由来する構造単位の含有量の合計である。

[0021] 本発明の共重合体は、ホスホネート系単量体（1）に由来するリン原子の含有量が、共重合体の質量に対して、好ましくは 2.0～6.0 質量%、より好ましくは 2.5～5.0 質量%である。

[0022] 構造単位（II）は、メタクリル酸、アクリル酸、式（2a）で示されるラジカル重合性単量体（以下、「ラジカル重合性単量体（2a）」ということがある。）、式（2b）で示されるラジカル重合性単量体（以下、「ラジカル重合性単量体（2b）」ということがある。）、および式（2c）で示されるラジカル重合性単量体（以下、「ラジカル重合性単量体（2c）」ということがある。）からなる群から選ばれる少なくとも一つのラジカル重合性単量体（2）に由来するものである。

[0023] 式（2a）中、R⁵は、多環脂肪族炭化水素基またはアルキル置換単環脂肪族炭化水素基を表す。アルキル置換単環脂肪族炭化水素基におけるアルキル基は、メチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基などの炭素数 1～4 のアル

キル基が好ましい。

多環脂肪族炭化水素基としては、例えば、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタジエニル基、アダマンチル基、フェンキル基、デカリン基などが挙げられる。これらのうち、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタジエニル基、アダマンチル基が好ましい。

アルキル置換単環脂肪族炭化水素基としては、例えば、4-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、4-イソプロピルシクロヘキシル基、2-イソプロピルシクロヘキシル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシル基、2-*t*-ブチルシクロヘキシル基などが挙げられる。これらのうち4-*t*-ブチルシクロヘキシル基が好ましい。

[0024] ラジカル重合性単量体 (2 a) の具体例としては、メタクリル酸4-メチルシクロヘキシル、メタクリル酸2-メチルシクロヘキシル、メタクリル酸4-イソプロピルシクロヘキシル、メタクリル酸2-イソプロピルシクロヘキシル、メタクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸2-*t*-ブチルシクロヘキシルなどのメタクリル酸アルキル置換単環脂肪族炭化水素エステル；メタクリル酸2-ノルボルニル、メタクリル酸2-メチル-2-ノルボルニル、メタクリル酸2-エチル-2-ノルボルニル、メタクリル酸2-イソボルニル、メタクリル酸2-メチル-2-イソボルニル、メタクリル酸2-エチル-2-イソボルニル、メタクリル酸8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル、メタクリル酸8-メチル-8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル、メタクリル酸8-エチル-8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル、メタクリル酸2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸1-アダマンチル、メタクリル酸2-フェンキル、メタクリル酸2-メチル-2-フェンキル、メタクリル酸2-エチル-2-フェンキル、メタクリル酸デカリン-1-イル、メタクリル酸デカリン-2-イルなどのメタクリル酸多環脂肪族炭化水素エステル；などが挙げられる。これらのうち

、メタクリル酸2-ノルボルニル、メタクリル酸2-イソボルニル、メタクリル酸8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル、メタクリル酸8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー3,8-ジエニル、メタクリル酸2-アダマンチル、メタクリル酸1-アダマンチル、メタクリル酸4-t-ブチルシクロヘキシルが好ましく、入手の容易さの観点からメタクリル酸2-イソボルニルまたはメタクリル酸8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルがより好ましい。

[0025] 式(2b)中のR⁶およびR⁷は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、R⁸は炭素数1～10のアルキル基を表す。該アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

[0026] ラジカル重合性単量体(2b)の具体例としては、5-メチル-3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オン、4,5-ジメチル-3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オン、5,5-ジメチル-3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オン、5-エチル-3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オン、5-デシル-3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オン、などが挙げられる。これらのうち、合成の容易さの観点から5-メチル-3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オンが好ましい。

[0027] 式(2c)中、R⁹は、-CH₂CHR¹⁰R¹¹、-CHR¹⁰-CHR¹¹R¹²または-CR¹⁰R¹¹R¹³表わし、R¹⁰、R¹¹およびR¹³は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基を表し、R¹²は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。該アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。

[0028] ラジカル重合性単量体(2c)の具体例としては、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸s-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸1-メチルブチル、メタクリル酸2-メチルブチル、メタクリル酸1,1-ジメチルプロピル、メタクリル酸1,3-ジメチルブチル、メタクリル酸2-エ

チルブチル、メタクリル酸 2-メチルペンチルなどが挙げられる。これらのうち、入手の容易性、耐熱性が高いという観点から、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 s-ブチル、メタクリル酸 t-ブチルが好ましく、メタクリル酸 t-ブチルがより好ましい。

[0029] これらラジカル重合性単量体 (2) は 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0030] ラジカル重合性単量体 (2 a)、(2 b) または (2 c) は、燃焼時にエステル結合が分解してメタクリル酸またはアクリル酸に変換されやすい単量体であることが好ましい。メタクリル酸またはアクリル酸は、共重合体の吸水性を若干低下させる傾向があるが、共重合体の耐熱性を高くする傾向がある。ラジカル重合性単量体 (2 a) または (2 b) は、共重合体の吸水性を低くする傾向がある。また、ラジカル重合性単量体 (2 a) または (2 b) は共重合体のガラス転移温度を高める傾向があり、ラジカル重合性単量体 (2 c) は共重合体のガラス転移温度を低下させない傾向がある。メタクリル酸またはアクリル酸と、ラジカル重合性単量体 (2 a) または (2 b) とを組み合わせ用いた場合は、得られる共重合体は、低い吸水性と高い耐熱性を併せ持つ傾向があるので好ましい。

[0031] 本発明の共重合体に含まれる構造単位 (II) は、その下限量が、共重合体の質量に対して、好ましくは 3 質量%、より好ましくは 5 質量%、さらに好ましくは 10 質量%、特に好ましくは 12 質量%であり、その上限量が、共重合体の質量に対して、好ましくは 80 質量%、より好ましくは 60 質量%、さらに好ましくは 40 質量%である。構造単位 (II) の含有量を高めると、共重合体のガラス転移温度が高まる傾向がある。当然だが、ラジカル重合性単量体 (2) を 2 種以上組み合わせて用いる場合、構造単位 (II) の含有量は、かかる 2 種以上のラジカル重合性単量体 (2) に由来する構造単位の含有量の合計である。

[0032] 本発明の共重合体は、ホスホネート系単量体 (1) およびラジカル重合性単量体 (2) 以外のラジカル重合性単量体 (以下、「ラジカル重合性単量体

(3)」と称する。)に由来する構造単位(III)を有していてもよい。ラジカル重合性単量体(3)としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレンなどのビニル芳香族炭化水素；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロヘプセン、ビニルノルボルネンなどのビニル脂環式炭化水素；無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸などのエチレン性不飽和ジカルボン酸；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-オクテンなどのオレフィン；ブタジエン、イソプレン、ミルセンなどの共役ジエン；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルケトン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸s-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ペンタデシル、アクリル酸ドデシルなどのアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸アリル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ペンタデシル、メタクリル酸ドデシルなどのメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸アリル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘプチルなどの(メタ)アクリル酸無置換単環脂肪族炭化水素エステル；メタクリル酸フェニル、アクリル酸フェニルなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル；(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチルなどの(メタ)アクリル酸アラルキルエステル；2-ビ

ニルフラン、2-イソプロペニルフラン、2-ビニルベンゾフラン、2-イソプロペニルベンゾフラン、2-ビニルジベンゾフラン、2-ビニルチオフェン、2-イソプロペニルチオフェン、2-ビニルジベンゾチオフェン、2-ビニルピロール、N-ビニルインドール、N-ビニルカルバゾール、2-ビニルオキサゾール、2-イソプロペニルオキサゾール、2-ビニルベンゾオキサゾール、3-ビニルイソオキサゾール、3-イソプロペニルイソオキサゾール、2-ビニルチアゾール、2-ビニルイミダゾール、4(5)-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾリン、2-ビニルベンズイミダゾール、5(6)-ビニルベンズイミダゾール、5-イソプロペニルピラゾール、2-イソプロペニル1,3,4-オキサジアゾール、ビニルテトラゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジン、3-ビニルピリジン、3-イソプロペニルピリジン、2-ビニルキノリン、2-イソプロペニルキノリン、4-ビニルキノリン、4-ビニルピリミジン、2,4-ジメチル-6-ビニル-S-トリアジン、3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オン、4-メチル-3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オン、4-デシル-3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オンなどのエチレン性不飽和ヘテロ環式化合物；ジメチルメタクリロイルオキシメチルホスフェート、2-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチルホスフェートなどのエチレン性不飽和基を有するリン酸エステルなどが挙げられる。これらのうちメタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステルが好ましく、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸メチルがより好ましい。

これらラジカル重合性単量体(3)は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、「(メタ)アクリル」は「メタクリルまたはアクリル」を意味する。

[0033] 本発明の共重合体に含まれる構造単位(III)の量は、耐熱性と難燃性のバランスから、共重合体の質量に対して、好ましくは65質量%以下、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下、特に好ましく

は45質量%以下である。当然だが、ラジカル重合性単量体(3)を2種以上組み合わせて用いる場合、構造単位(III)の含有量は、かかる2種以上のラジカル重合性単量体(3)に由来する構造単位の含有量の合計である。

[0034] 本発明の共重合体に含まれる各々の構造単位の量は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により定量することができる。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定においてピークが重なるなどにより定量が困難となれば、熱分解ガスクロマトグラフィー測定を用いて定量することもできる。

[0035] 好ましい共重合体の具体例としては、メタクリル酸メチル／メタクリル酸／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸／ジエチル2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／アクリル酸／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／アクリル酸／ジエチル2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル／ジエチル2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸2-イソボルニル／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸2-イソボルニル／ジエチル2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／5-メチル-3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オン／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／5-メチル-3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オン／ジエチル2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸t-ブチル／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸t-ブチル／ジエチル2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、スチレン／メタクリル酸／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネ

ト共重合体、スチレン／メタクリル酸／ジエチル２－メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸８－トリシクロ〔５．２．１．０^{2,6}〕デカニル／ジエチル２－メタクリロイルオキシエチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸８－トリシクロ〔５．２．１．０^{2,6}〕デカニル／メタクリル酸／ジエチル２－メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸８－トリシクロ〔５．２．１．０^{2,6}〕デカニル／メタクリル酸ｔ－ブチル／ジエチル２－メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体などが挙げられる。

[0036] 本発明の共重合体は、ガラス転移温度が、好ましくは９０～１８０℃、より好ましくは１００～１６５℃である。ガラス転移温度が低すぎると共重合体の耐熱性が不足し、ガラス転移温度が高すぎると共重合体が脆くなる。なおガラス転移温度はＪＩＳ Ｋ ７ １ ２ １ に準拠して測定した値である。すなわち、本発明の共重合体を２３０℃まで一度昇温し、次いで室温まで冷却し、その後室温から２３０℃までを１０℃／分で昇温させる条件にて示差走査熱量測定法にてＤＳＣ曲線を測定し、２回目の昇温時に測定されるＤＳＣ曲線から求められる中間点ガラス転移温度を本発明のガラス転移温度とした。

[0037] 本発明の共重合体は、厚さ３．０～３．２ｍｍの試験片を用いたＵＬ ９ ４ Ｖ試験における難燃性指標が、Ｖ－１以上であることが好ましく、Ｖ－０であることがより好ましい。

[0038] 本発明の共重合体は、重量平均分子量が、好ましくは５万～１００万、より好ましくは７万～５０万、特に好ましくは８万～３０万である。重量平均分子量がこの範囲にあると、共重合体の成形性や、該共重合体から得られる成形体の耐衝撃性や靱性などが良好である。

[0039] 本発明の共重合体は、重量平均分子量／数平均分子量の比（以下、この比を「分子量分布」ということがある。）が、好ましくは１．１～１０．０、より好ましくは１．５～５．０、特に好ましくは１．６～３．０である。分子量分布がこの範囲にあると、共重合体の成形性や、該共重合体から得られ

る成形体の耐衝撃性や靱性などが良好である。

なお、重量平均分子量および分子量分布は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）で測定した標準ポリスチレン換算の値である。

かかる重量平均分子量および分子量分布は、重合開始剤および連鎖移動剤の種類や量などを調整することによって制御できる。

[0040] 本発明の共重合体は、前記構造単位の含有量に対応する割合のホスホネート系単量体（１）およびラジカル重合性単量体（２）並びに必要に応じてラジカル重合性単量体（３）を共重合させることによって得られる。共重合方法に特に制限はなく、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法または溶液重合法などが挙げられる。また、セルキャスト重合法などのような反応成形法は、成形時に共重合体に掛かる熱を減らすことができ、イエロインデックスの小さい成形体を得ることができるので好ましい。共重合は重合開始剤の存在下に所定温度にて開始させることができる。また、必要に応じて連鎖移動剤を用いて、得られる共重合体の重量平均分子量などを調節することができる。

[0041] 本発明の共重合体を得るための原料であるホスホネート系単量体（１）、ラジカル重合性単量体（２）およびラジカル重合性単量体（３）は、光路長 10 mm におけるイエロインデックスが 2 以下であることが好ましく、1 以下であることがより好ましい。かかるイエロインデックスが小さいと、得られる共重合体の着色を抑制できる。

なお、上記したイエロインデックスは、JIS Z 8722 に準拠して測定した値を元に JIS K 7373 に準拠して算出した黄色度の値である。

[0042] 本発明の共重合体を製造する際に用いる重合開始剤は、反応性ラジカルを発生するものであれば特に限定されない。例えば、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキ

シネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシシネオデカノエート、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどの有機過酸化物；2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などのアゾ化合物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩が挙げられる。これらのうち、アゾ化合物が好ましい。これら重合開始剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、重合開始剤の添加量や添加方法などは、目的に応じて適宜設定すればよく特に限定されない。例えば、重合開始剤の量は、全単量体100質量部に対して、0.0001~0.2質量部の範囲が好ましく、0.001~0.1質量部の範囲がより好ましい。当然だが、重合開始剤を2種以上合わせて用いる場合、上記の重合開始剤の量は、かかる2種以上の重合開始剤の量の合計である。

[0043] 本発明の共重合体を製造する際に用いる連鎖移動剤としては、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス-(β -チオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートなどのアルキルメルカプタン類； α -メチルスチレンダイマー；テルピノレンなどが挙げられる。これらのうちn-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンなどの単官能アルキルメルカプタンが好ましい。これら連鎖移動剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。連鎖移動剤の使用量は、全単量体100質量部に対して、好ましくは0.01~1質量部、より好ましくは0.02~0.8質量部、さらに好

ましくは0.03～0.6質量部である。当然だが、連鎖移動剤を2種以上組み合わせて用いる場合、上記した連鎖移動剤の使用量は、かかる2種以上の連鎖移動剤の使用量の合計である。

[0044] ホスホネート系単量体(1)、ラジカル重合性単量体(2)、および任意成分であるラジカル重合性単量体(3)の共重合においては、共重合体の製造に必要な物質全てを混合して反応器に供してもよいし、共重合体の製造に必要な物質を別々に反応器に供してもよいが、共重合体の製造に必要な物質全てを混合して反応器に供することが好ましい。かかる混合は、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

[0045] 共重合を行う際の温度は、好ましくは0～200℃、より好ましくは20～180℃である。また、共重合を行う時間は、反応規模に依存するが、経済性の観点から、好ましくは0.1～20時間、より好ましくは0.5～10時間である。また、共重合は窒素ガスなど不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。

[0046] 共重合終了後、公知の方法に従って、未反応の単量体および溶剤を除去することができる。また、共重合体を成形しやすくするために、公知の方法にて、粉粒化、ペレット化などしてもよい。

[0047] 本発明においては、共重合体に必要に応じて各種の添加剤を加えてもよい。添加剤としては、酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、耐衝撃性改質剤、有機色素、光拡散剤、艶消し剤、蛍光体、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、無機充填剤、繊維などが挙げられる。このような各種添加剤の配合量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜に決定することができる。各添加剤の配合量は、それぞれ、共重合体および必要に応じて加える他の重合体の合計量100質量部に対して、好ましくは0.001～5質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

[0048] 酸化防止剤は、酸素存在下においてそれ単体で樹脂の酸化劣化防止に効果を有するものである。例えば、リン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系

酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などが挙げられる。これらの酸化防止剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中、着色による光学特性の劣化防止効果の観点から、リン系酸化防止剤やヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤との併用がより好ましい。

リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤とを併用する場合、その割合は特に制限されないが、リン系酸化防止剤／ヒンダードフェノール系酸化防止剤の質量比で、好ましくは1／5～2／1、より好ましくは1／2～1／1である。

[0049] リン系酸化防止剤としては、2，2－メチレンビス（4，6－ジｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト（ADEKA社製；商品名：アデカスタブHP－10）、トリス（2，4－ジｔ－ブチルフェニル）ホスファイト（BASF社製；商品名：IRUGAFOS 168）などが挙げられる。

[0050] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスリチルーテトラキス〔3－（3，5－ジ－ｔ－ブチルー4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（BASF社製；商品名IRGANOX 1010）、オクタデシル－3－（3，5－ジ－ｔ－ブチルー4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート（BASF社製；商品名IRGANOX 1076）などが挙げられる。

[0051] 熱劣化防止剤は、実質上無酸素の状態下で高熱にさらされたときに生じるポリマーラジカルを捕捉することによって共重合体の熱劣化を防止できるものである。

該熱劣化防止剤としては、2－ｔ－ブチルー6－（3’－ｔ－ブチルー5’－メチルーヒドロキシベンジル）－4－メチルフェニルアクリレート（住友化学社製；商品名スミライザーGM）、2，4－ジ－ｔ－アミルー6－（3’，5’－ジ－ｔ－アミルー2’－ヒドロキシ－ α －メチルベンジル）フェニルアクリレート（住友化学社製；商品名スミライザーGS）などが挙げられる。

[0052] 紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する能力を有する化合物である。紫外線吸

収剤は、主に光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有すると言われる化合物である。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾエート類、サリシレート類、シアノアクリレート類、シュウ酸アニリド類、マロン酸エステル類、ホルムアミジン類などが挙げられ、ベンゾトリアゾール類、アニリド類が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0053] ベンゾトリアゾール類としては、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製; 商品名T I N U V I N 3 2 9)、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール(B A S F 社製; 商品名T I N U V I N 2 3 4)などが挙げられる。

アニリド類としては、2-エチル-2'-エトキシオキサリアニリド(クラリアントジャパン社製; 商品名サンデュボアV S U)などが挙げられる。

これら紫外線吸収剤のうち、紫外線被ばくによる共重合体の劣化を効果的に抑えるという観点からベンゾトリアゾール類がもっとも好ましく用いられる。

[0054] 光安定剤は、主に光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有すると言われる化合物である。好適な光安定剤としては、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン骨格を持つ化合物などのヒンダードアミン類が挙げられる。

[0055] 滑剤としては、例えば、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアロアミド酸、メチレンビスステアロアミド、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、パラフィンワックス、ケトンワックス、オクチルアルコール、硬化油などが挙げられる。

[0056] 離型剤は、成形体の金型からの離型を容易にする機能を有する化合物であ

る。離型剤としては、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール類；ステアリン酸モノグリセライド、ステアリン酸ジグリセライドなどのグリセリン高級脂肪酸エステルなどが挙げられる。本発明においては、離型剤として、高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用することが好ましい。高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用する場合、その割合は特に制限されないが、高級アルコール類／グリセリン脂肪酸モノエステルの質量比が、好ましくは $2.5/1 \sim 3.5/1$ 、より好ましくは $2.8/1 \sim 3.2/1$ である。

[0057] 高分子加工助剤は、共重合体を成形する際、厚さ精度および薄膜化に効果を発揮する化合物である。高分子加工助剤は、通常、乳化重合法によって製造することができる、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の粒子径を有する重合体粒子である。

該重合体粒子は、単一組成比および単一極限粘度の重合体からなる単層粒子であってもよいし、また組成比または極限粘度の異なる2種以上の重合体からなる多層粒子であってもよい。この中でも、内層に 5 dl/g 未満の極限粘度を有する重合体層を有し、外層に 5 dl/g 以上の極限粘度を有する重合体層を有する2層構造の粒子が好ましいものとして挙げられる。高分子加工助剤は、それ全体として、極限粘度が $3 \sim 6 \text{ dl/g}$ であることが好ましい。

[0058] 耐衝撃性改質剤としては、アクリル系ゴムもしくはジエン系ゴムをコア層成分として含むコアシェル型改質剤；ゴム粒子を複数包含した改質剤などが挙げられる。

[0059] 有機色素としては、共重合体に対しては有害とされている紫外線を可視光線に変換する機能を有する化合物が好ましく用いられる。

光拡散剤や艶消し剤としては、ガラス微粒子、ポリシロキサン系架橋微粒子、架橋ポリマー微粒子、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。

蛍光体として、蛍光顔料、蛍光染料、蛍光白色染料、蛍光増白剤、蛍光漂

白剤などが挙げられる。

[0060] 帯電防止剤としては、例えば、ステアロアミドプロピルジメチルー β -ヒドロキシエチルアンモニウムニトレートなどが挙げられる。

[0061] 難燃剤としては、例えば、テトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルオキシド、臭素化ポリカーボネート等の有機ハロゲン系難燃剤；酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ホウ酸亜鉛、リン酸、無水オルトリン酸、トリクレジルホスフェート、ヒドロキシメチルジエチルホスホネート、4, 4'-ビス（ジフェニルホスホリル）-1, 1'-ビフェニルを主成分とするビフェニル-4, 4'-ジオール／フェノール／ホスホリル＝トリクロライドの反応生成物（例えばADEKA社製FP800）等の非ハロゲン系難燃剤などが挙げられる。

[0062] 可塑剤としては、例えば、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリエチルフェニルフォスフェート、ジフェニルクレジルフォスフェート、モノフェニルジクレジルフォスフェート、ジフェニルモノキシレニルフォスフェート、モノフェニルジキシレニルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート等の燐酸トリエステル系可塑剤；フタル酸ジメチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル系可塑剤；オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル等の脂肪酸一塩基酸エステル系可塑剤；二価アルコールエステル系可塑剤；オキシ酸エステル系可塑剤等が挙げられる。

[0063] また、可塑剤として、スクアラン（別名：2, 6, 10, 14, 18, 22-ヘキサメチルテトラコサン、 $C_{30}H_{62}$ 、 $M_w=422.8$ ）、流動パラフィン（ホワイトオイル、JIS-K-2231に規定されるISO VG10、ISO VG15、ISO VG32、ISO VG68、ISO VG100、ISO VG8及びISO VG21等）、ポリイソブテン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソプレン等が挙げられる。これらのうち、ス

クアラン、流動パラフィン及びポリイソブテンが、好ましい。

[0064] 無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、シリカ、クレー、硫酸バリウム、炭酸マグネシウムなどが挙げられる。

繊維としては、ガラス繊維、カーボン繊維などが挙げられる。

[0065] 本発明の成形体は、本発明の共重合体を含有するものである。本発明の成形体は、その製法において特に限定されず、例えばＴダイ法（ラミネート法、共押出法など）、インフレーション法（共押出法など）、圧縮成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法、真空成形法、射出成形法（インサート法、二色法、プレス法、コアバック法、サンドイッチ法など）などの溶融成形法ならびに溶液キャスト法などによって成形して本発明の共重合体を得ることができる。また、本発明の成形体は、セルキャスト重合法などのような反応成形法、すなわち、単量体混合物の重合反応と成形とを同時に行って得ることができる。これら成形方法のうち、生産性の高さ、コストなどの点から、Ｔダイ法、インフレーション法、射出成形法、セルキャスト重合法が好ましい。

[0066] また、本発明の成形体を得るにあたり、成形は、複数回行なってもよい。例えば、本発明の共重合体を成形してペレット状の成形体を得たのち、かかるペレット状の成形体をさらに成形して所望の形状の成形体とすることができる。

[0067] 本発明の成形体の製造においては、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の共重合体に他の重合体を混合して成形してもよい。かかる他の重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー１、ポリー４ーメチルペンテンー１、ポリノルボルネンなどのポリオレフィン樹脂；エチレン系アイオノマー；ポリスチレン、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ハイインパクトポリスチレン、ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂、ＡＥＳ樹脂、ＡＡＳ樹脂、ＡＣＳ樹脂、ＭＢＳ樹脂などのスチレン系樹脂；メチルメタクリレート系重合体、メチルメタクリレートースチレン共重合体；ポリエチレンテレフタ

レート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ポリアミドエラストマーなどのポリアミド；ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、シリコン変性樹脂；アクリルゴム、シリコンゴム；SEPS、SEBS、SISなどのスチレン系熱可塑性エラストマー；IR、EPR、EPDMなどのオレフィン系ゴムなどが挙げられる。

[0068] また、本発明の成形体の製造においては、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種の添加剤を加えてもよい。

[0069] 本発明の成形体は、積層体の製造に用いてもよい。積層体は、本発明の成形体のみを積層したものであってもよいし、本発明の成形体と他の素材とを積層したものであってもよい。

積層体の作製法は、特に制限されない。例えば、2種以上の重合体を同時に押出成形する方法（共押出法）；2以上の成形体を熱、超音波、高周波などで融着させる方法（融着法）；2以上の成形体を紫外線硬化性接着剤、熱硬化性接着剤、放射線硬化性接着剤などで接着する方法（接着法）；シートやフィルムなどを金型内にセットしそこに溶融した重合体を流し込んで成形する方法（インサート成形法）；他の基材を化学蒸着または物理蒸着によって堆積させる方法（蒸着法）；他の基材を含む塗料を塗布して膜を形成する方法（塗布法）等が挙げられる。また、融着法または接着法においては、融着させる面もしくは接着する面を、融着または接着の前に、公知のプライマーで表面処理してもよいし、コロナ放電処理、プラズマ処理などしてもよい。

[0070] 本発明の成形体と積層させる他の素材は、特に制限されず、積層体の用途に応じて適宜選定することができる。積層体を光学部品とする場合における他の素材は、特に制限されないが、例えば、ハードコート材、反射防止材、液晶、環状オレフィン系開環重合体もしくはその水素添加物、環状オレフィ

ン系付加重合体、脂肪族系オレフィン樹脂、アクリル系重合体、ポリカーボネート系樹脂、液晶ポリマー、ソーダガラス、石英ガラスなどが挙げられる。

[0071] 本発明の成形体または該成形体を含む積層体には、その表面に印刷を施したり、切削加工やエンボス加工などによって表面を賦形したりすることができる。印刷や賦形をした後にインサート成形法などで他の素材と積層させると印刷や賦形によって形成された文字、模様、凹凸などが本発明の成形体と他の素材との間に封入される。本発明の成形体は透明性に優れるので封入された文字、模様、凹凸などを鮮明に観察することができる。

[0072] 本発明の成形体は、フィルムまたはシートであることが好ましい。一般にフィルムは厚さ0.005mm以上0.25mm以下の平面状成形体を指し、シートは厚さ0.25mm超の平面状成形体を指す。

[0073] 本発明の共重合体および成形体は、透明性、難燃性、耐熱性に優れるので、光学分野、食品分野、医療分野、自動車分野、電気・電子分野などの多岐の分野で利用することができ、例えば、光学機器（顕微鏡、双眼鏡、カメラなど）用の各種光学部材（ファインダー、フィルター、プリズム、フレネルレンズなど）、表示機器（テレビ、タッチパネル、パソコン、携帯端末など）用の各種光学部材（導光フィルム・シート、位相差フィルム・シート、偏光フィルム・シート、偏光板保護フィルム・シート、光拡散フィルム・シート、プリズムフィルム・シート、反射フィルム・シート、反射防止フィルム・シート、視野角拡大フィルム・シート、防眩フィルム・シート、輝度向上フィルム・シート、前面板など）、光スイッチ、光コネクタなどの光学部材；照明カバーなどの照明部材などに有用である。また、家屋用部品（屋根、窓、雨どい、壁など）、再帰反射フィルム・シート、農業用フィルム・シート、看板、装飾部材などの屋外で使用される用途に有用である。

実施例

[0074] 以下、実施例および比較例を示して本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。また、本発明は

、以上までに述べた、特性値、形態、製法、用途などの技術的特徴を表す事項を、任意に組み合わせて成るすべての態様を包含している。

[0075] 実施例および比較例における物性値の測定等は以下の方法によって実施した。

[0076] [共重合体の組成分析]

装置：核磁気共鳴装置（Bruker社製 ULTRA SHIELD 400 PLUS）

溶媒： 重クロロホルム

測定核種： ^1H

測定温度： 室温

積算回数： 64回

[0077] [重量平均分子量、分子量分布]

実施例および比較例で得られた共重合体の重量平均分子量および分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定に基づき、ポリスチレン換算値で求めた。ここでは、GPC装置として、東ソー株式会社製のHLC-8320（品番）を用い、カラムとして、東ソー株式会社製のTSK gel Super Multipore HZM-Mの2本とSuper HZ4000の1本を直列に繋いだものを用いた。

溶離剤： テトラヒドロフラン

溶離剤流量： 0.35 ml / 分

カラム温度： 40℃

検量線： 標準ポリスチレン10点を用いて作成

[0078] [ガラス転移温度]

実施例および比較例で得られた共重合体を、JIS K7121に準拠して、230℃まで一度昇温し、次いで室温まで冷却し、その後室温から230℃までを10℃/分で昇温させる条件にて示差走査熱量測定法にてDSC曲線を測定した。2回目の昇温時に測定されるDSC曲線から求められる中間点ガラス転移温度を本発明におけるガラス転移温度として採用した。ここで

は、測定装置として島津製作所製 DSC-50（品番）を用いた。

[0079] [難燃性]

実施例および比較例で得られた 3.2 mm 厚の試験片を、23℃、50% RH の環境下に 48 時間静置した。UL 94 V 試験に準拠し、垂直に保持した試験片にバーナーで 10 秒間 2 回接炎した。それぞれの残炎時間とドリップ性によって難燃性を評価した。なお、難燃性が非常に低く、UL 94 V 試験の規格外となったものは「BS」（Below Standard）とした。

[0080] [透明性]

JIS K 7361-1 に準じて、村上色彩研究所製、HR-100（品番）を用いて、実施例および比較例で得られた 3.2 mm 厚の試験片の全光線透過率を測定した。下記の指標で透明性を評価した。

A：全光線透過率 85% 以上

B：全光線透過率 85% 未満

[0081] [吸水性]

実施例および比較例で得られた試験片を、50℃、667 Pa（5 mm Hg）の環境下において 3 日間、乾燥させて、絶乾試験片を得た。絶乾試験片の質量 W0 を測定した。その後、絶乾試験片を温度 23℃ の水の中に浸漬させ 2 ヶ月間放置した。水から引き上げ後、試験片の質量 W1 を測定した。下記により飽和吸水率（%）を算出した。

$$\text{飽和吸水率} = \{ (W1 - W0) / W0 \} \times 100$$

下記の指標で吸水性を評価した。

A：飽和吸水率が 4% 以下

B：飽和吸水率が 4% より大きく 10% 以下

C：飽和吸水率が 10% より大きい

[0082] [イエロインデックス]

実施例および比較例で得られた 3.2 mm 厚の試験片を、日本電色工業株式会社製の測色色差計 ZE-2000 を用い、JIS Z 8722 に準拠して光路長 3.2 mm で測定した値を元に JIS K 7373 に準拠して算出した

黄色度の値をイエロインデックス（ＹＩ）とした。

[0083] [チャー量]

実施例および比較例で得られた共重合体を、ＪＩＳ Ｋ 7 1 2 0 に準拠して、大気下で室温から 6 0 0℃までを 1 0℃／分で昇温させる条件にて熱重量測定した。測定装置として島津製作所製－ 5 0（品番）を用いた。下式よりチャー量（質量％）を算出した。

$$\text{チャー量} = (W3 / W2) \times 100$$

上式の W 2 と W 3 は下記のように定義する。

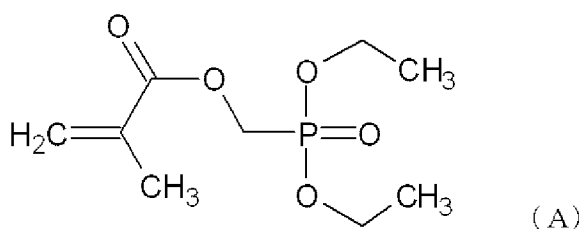
W 2：測定開始時における共重合体の重量

W 3：5 0 0℃における共重合体の重量

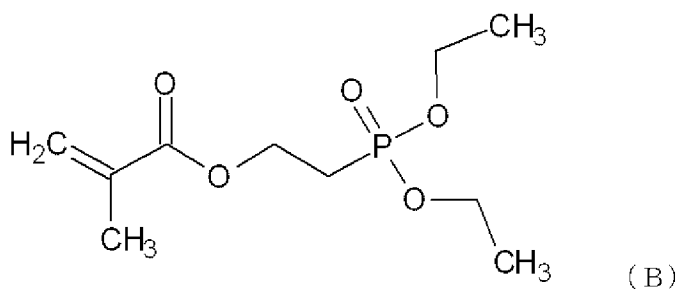
チャー量が多いほど難燃性が高くなると考えられる。

[0084] ホスホネート系単量体（１）として、ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート（式（Ａ）参照、以下、「DEMMP O」と表記する。）、およびジエチル 2－メタクリロイルオキシエチルホスホネート（式（Ｂ）参照、以下、「DEME P O」と表記する。）を用意した。DEMMP O は非特許文献 1 に記載の方法にて合成した。DEME P O は非特許文献 3 に記載の方法にて合成した。

[0085] [化5]

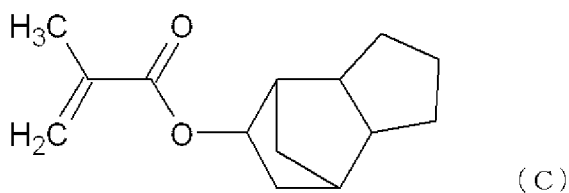


[0086] [化6]

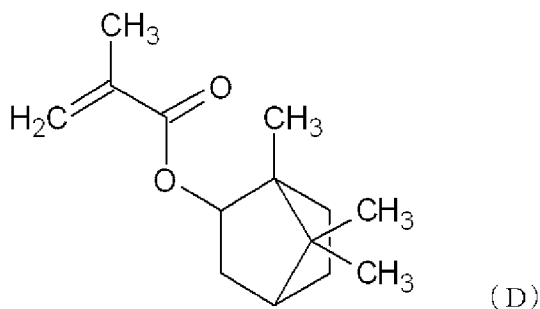


[0087] ラジカル重合性単量体 (2) としては、メタクリル酸 (以下、「M A A」と表記する。)、メタクリル酸 *t*-ブチル (以下、「*t*-B M A」と表記する。)、メタクリル酸 8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル (式 (C) 参照、以下、「T C D M A」と表記する。)、及び、メタクリル酸 2-イソボルニル (式 (D) 参照、以下、「I B M A」と表記する。)、および 5-メチル-3-メチリデンジヒドロフラン-2 (3 H)-オン (式 (E) 参照、以下、「M M B L」と表記する。) を用意した。M M B L は、非特許文献 5 に記載の方法にて合成した。

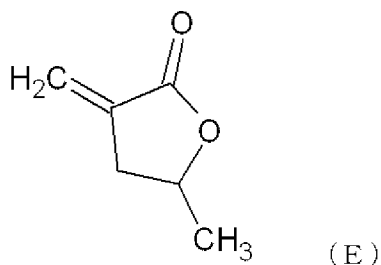
[0088] [化7]



[0089] [化8]



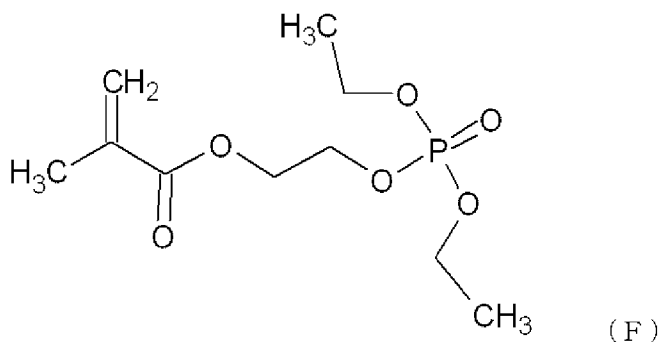
[0090] [化9]



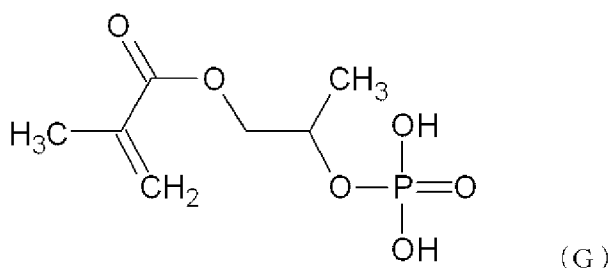
[0091] ラジカル重合性単量体 (3) として、メタクリル酸メチル (以下、「M M A」と表記する。)、アクリル酸メチル (以下、「M A」と表記する。)、スチレン (以下、「S t」と表記する。)、ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート (式 (F) 参照、以下、「D E M E P A」と表記す

る。）、および2-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチルホスフェート（式（G）参照、以下、「MMEPA」と表記する）を用意した。なお、DEMMPAは非特許文献4に記載の方法にて合成した。また、MMEPAは合成例1によって合成した。

[0092] [化10]



[0093] [化11]



[0094] 合成例1

153.4 g (1.0 mol) の塩化ホスホリルを400 ml の塩化メチレンに溶解させて、溶液を得た。窒素雰囲気下で攪拌しながら、この溶液に、142 g (0.99 mol) のメタクリル酸2-ヒドロキシプロピルと100 g (0.99 mol) のトリエチルアミンの混合物を10℃以下で2時間かけて滴下した。その後、50℃に昇温し、さらに2時間攪拌した。次いで、室温まで冷却し、水を添加して反応を停止させた。水層を除去した。200 ml の塩化ナトリウム飽和0.1 N 塩酸にて有機層を2回洗浄し、次いで200 ml の水にて中性になるまで洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで1晩脱水し、濾過した。濾液を減圧乾燥することでMMEPAを得た。

[0095] 実施例1

30質量部（単量体混合物に対して20モル%）のDEMMPA、30質

量部のTCDMA、38質量部のMMA、および2質量部のMAを混合して単量体混合物を得た。この単量体混合物に0.1質量部の重合開始剤（2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）、水素引抜能：1%、1時間半減期温度：83℃）および0.1質量部の連鎖移動剤（n-オクチルメルカプタン）を加え、溶解させて原料液を得た。

100質量部のイオン交換水、0.03質量部の硫酸ナトリウムおよび0.46質量部の懸濁分散剤（B）を混ぜ合わせて混合液を得た。耐圧重合槽に、420質量部の前記混合液と210質量部の前記原料液を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、温度を70℃にして重合反応を開始させた。重合反応開始後、3時間経過時に、温度を90℃に上げ、攪拌を引き続き1時間行って、ビーズ状の微粒子が分散した分散液を得た。

得られた分散液を濾過し、微粒子をイオン交換水で洗浄したのち、80℃で4時間、100Paで減圧乾燥し、ビーズ状の共重合体を得た。

得られた共重合体を230℃に制御された二軸押出機に供給して、未反応単量体などの揮発成分を分離除去し、次いで樹脂成分を押出成形してストランドにした。該ストランドをペレタイザーでカットし、ペレット状の成形体とした。

[0096] 得られたペレット状の成形体のガラス転移温度を測定した。また、かかるペレット状の成形体を、230℃にて熱プレス成形し、厚さ3.2mmのシート状の成形体を得た。得られたシート状の成形体から長さ127mm×幅13mm×厚さ3.2mmの試験片を切り出して、難燃性、透明性および吸水性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0097]

[表1]

表 1

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
単量体混合物中の単量体組成(質量%)							
単量体(1)	DEMMPO	30	35	30	30	30	
	DEMEPO						35
単量体(2)	TCDMA	30	40				35
	IBMA					30	
	MMBL			70	30		
単量体(3)	MMA	38	23		40	38	28
	MA	2	2			2	2
共重合体中の構造単位組成 (質量%)							
単量体(1)由来構造単位	DEMMPO	30	34	29	29	30	
	DEMEPO						33
単量体(2)由来構造単位	TCDMA	31	41				37
	IBMA					31	
	MMBL			71	28		
単量体(3)由来構造単位	MMA	37	23		43	37	28
	MA	2	2			2	2
重量平均分子量 (×10 ³)		135.0	179.0	78.3	85.0	154.8	121.8
分子量分布		1.8	2.0	2.1	2.0	1.8	2.4
単量体(1)由来構造単位含有量(mol%)		20	26	15	15	20	23
炭素原子含有量 (質量%)		3.9	4.5	3.8	3.8	3.9	4.1
ガラス転移温度 (°C)		105	110	158	110	104	107
難燃性		V-0	V-1	V-1	V-1	V-0	V-1
透明性		A	A	A	A	A	A
吸水性		A	A	B	B	A	A
YI		4.4	4.8	6.1	5.3	4.6	4.8
チャー量 (質量%)		23	27	22	20	23	20

[0098] 実施例 2 ～ 6 および比較例 1 ～ 8

表 1 に示す処方に変えた以外は実施例 1 と同じ手法によって、ペレット状の成形体を得た。これらのペレット状の成形体の各種物性測定および試験片の評価を実施例 1 と同じ手法で実施した。結果を表 1 および 2 に示す。

[0099]

[表2]

表2

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
単量体混合物中の単量体組成(質量%)							
単量体(1)	DEMMPO		10	20	30	50	
単量体(3)	MMA	100	88	78	68	48	68
	MA		2	2	2	2	2
	DEMEPA						30
共重合体中の構造単位組成(質量%)							
単量体(1)由来構造単位	DEMMPO		12	21	31	51	
単量体(3)由来構造単位	MMA	100	86	77	67	47	67
	MA		2	2	2	2	2
	DEMEPA						31
重量平均分子量 ($\times 10^3$)		105.0	160.0	166.0	185.0	208.0	69.8
分子量分布		1.8	2.1	2.2	2.4	2.4	1.8
単量体(1)由来構造単位含有量(mol%)		0	5	10	16	31	0
炭素原子含有量(質量%)		0	1.6	2.8	4.1	6.7	3.6
ガラス転移温度(°C)		119	109	102	92	74	83
難燃性		BS	BS	V-2	V-2	V-0	BS
透明性		A	A	A	A	A	A
吸水性		A	A	B	B	C	A
YI		4.4	5.0	4.6	5.1	4.1	4.5
チャージ量(質量%)		0	3	7	12	26	8

[0100] 実施例7

30質量部のDEMMPO、15質量部のTCDMA、6質量部のメタクリル酸（以下MAAと略す場合がある）、47質量部のMMA、および2質量部のMAを混合して単量体混合物を得た。この単量体混合物に0.1質量部の重合開始剤（2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）、水素引抜能：1%、1時間半減期温度：83°C）を加え、溶解させて原料液を得た。

かかる原料液を、撥水処理したガラス板（厚さ10mm、30cm角）2枚と塩化ビニル樹脂製ガスケットより構成されるガラスセルに注入し、760mmHgにて3分間脱気した。このガラスセルを70°Cにて2時間、次の

で120℃にて2時間保持して単量体混合物を重合させた。次いでガラス板を取り除き、厚さ3.2mmのシート状成形体を得た。得られたシート状成形体から長さ127mm×幅13mm×厚さ3.2mmの試験片を切り出して、難燃性、透明性および吸水性の評価を行った。得られたシート状成形体は、非常に高い分子量の重合体で構成されているため溶媒に溶解せず、膨潤するのみであった。そのため、GPCによる分子量の測定はできなかった。推定重量平均分子量は100万g/mol以上である。ホスホネート系単量体(1)であるDEMMP-O由来の構造単位(mol%)およびリン原子の含有量(質量%)は、膨潤した状態で¹H-NMR測定することにより算出した。結果を表3に示す。

[0101]

[表3]

表3

		比較例			実施例				
		7	8	9	7	8	9	10	11
単量体混合物中の単量体組成(質量%)									
単量体(1)	DEMMPO				30	30	30	30	30
単量体(2)	TCDMA	30	30		15	20			
	MAA				6	4	12	6	12
	t-BMA							12	
単量体(3)	MMA	38	68	80	47	44	56	52	58
	MA	2	2		2	2	2		
	St								
	DEMEPA	30							
	MMEPA			20					
共重合体中の構造単位組成(質量%)									
単量体(1)由来構造単位	DEMMPO				30	30	30	30	30
単量体(2)由来構造単位	TCDMA	30	30		15	20			
	MAA				6	4	12	6	12
	t-BMA							12	
単量体(3)由来構造単位	MMA	39	68	80	47	44	56	52	58
	MA	2	2		2	2	2		
	St								
	DEMEPA	29							
	MMEPA			20					
重量平均分子量 ($\times 10^3$)		109.3	123.0	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
分子量分布		1.9	1.8	—	—	—	—	—	—
単量体(1)由来構造単位含有量(mol%)		0	0	0	17	18	15	16	15
炭素原子含有量(質量%)		3.4	0	2.2	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
ガラス転移温度(°C)		95	125	89	107	104	113	100	100
難燃性		BS	BS	V-2	V-0	V-1	V-0	V-0	V-1
透明性		A	A	B	A	A	A	A	A
吸水性		B	A	B	B	A	B	B	A
YI		4.3	4.1	3.1	3.0	3.1	3.3	3.0	4.0
チャー量(質量%)		14	0	6	28	26	33	29	26

[0102] 実施例 8

15質量部のTCDMA、6質量部のMAAの替わりに、20質量部のTCDMA、4質量部のMAAを用いて原料液を作製した以外は、実施例7と同じ手法にて、厚さ3.2mmのシート状の成形体を作製した。結果を表3に示す。

[0103] 実施例 9～11

表3に示す処方に変えた以外は実施例7と同じ手法にて、厚さ3.2mmのシート状の成形体を作製した。結果を表3に示す。

[0104] 比較例9

100質量部のMMAを、0.002質量部の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルと混合し、80℃にて予備重合させ、プレポリマーを5質量%含有するシロップを得た。80質量部の該シロップと20質量部のMMEPAとを混合して単量体シロップを得た。100質量部の該単量体シロップを、0.08質量部の2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、0.01質量部の紫外線吸収剤および0.05質量部の離型剤と混合した後、650mmHg(87kPa)にて30分間脱気し、原料液を得た。かかる原料液を、撥水処理したガラス板(厚さ10mm、30cm角)2枚と塩化ビニル樹脂製ガスケットより構成されるガラスセルに注入し、72℃にて3時間、次いで120℃にて1時間、熱風循環炉中で重合させ、厚さ3.2mmのシート状成形体を作製した。得られた成形体から試験片を切り出して、難燃性、透明性および吸水性の評価を行った。得られたシート状成形体は、非常に高い分子量の重合体で構成されているため、溶媒に溶解せず、膨潤するのみであった。そのため、GPCによる分子量の測定はできなかった。推定重量平均分子量は100万g/mol以上である。ホスホネート系単量体(1)であるDEMMP由来の構造単位(mol%)およびリン原子の含有量(質量%)は、膨潤した状態で¹H-NMR測定することにより算出した。結果を表3に示す。

[0105] 実施例のホスホネート系単量体(1)とラジカル重合性単量体(2)との共重合体は、チャーの生成量が多く、いずれもV-0~V-1の難燃性(UL94V)を示し、かつガラス転移温度が100℃を超えている。

[0106] 本発明に係る共重合体は、ホスホネート系単量体(1)に由来する構造単位の含有量が低い範囲でも難燃性に優れる。例えば、実施例3および実施例4の共重合体は、比較例4の共重合体に比較して、ホスホネート系単量体(1)に由来する構造単位の含有量が少ないが、難燃性に優れている。メタク

リル酸を共重合させると少量でも高い難燃性を示すため、比較的が高価なラジカル重合性単量体（2 a）やラジカル重合性単量体（2 c）の使用量を相対的に減らすことができるので、難燃性、透明性および耐熱性のバランスに優れる共重合体を安価に得ることができる（実施例 7 ～ 11）。

[0107] 比較例 5 に示したように、本発明によらない共重合体であっても、ホスホネート系単量体（1）に由来する構造単位の含有量を高めることで難燃性は向上する場合があるが、ガラス転移温度が低く、吸水性が高いものとなる。比較例 1 ～ 5 に示すとおり、ホスホネート系単量体（1）の含有量を増やすに伴い、得られる共重合体のガラス転移温度は低下し、かつ吸水性が高くなる傾向となる。

[0108] また、比較例 7 のホスホネート系単量体（1）に由来する構造単位を含有しない、リン酸エステル系単量体とラジカル重合性単量体（2）との共重合体においては、リン酸エステル系単量体の共重合率が 30 質量%であっても、ガラス転移温度が 100℃未満であり、また難燃性に劣る。

[0109] 実施例 9 に示したように、ホスホネート系単量体（1）と適度な量のメタクリル酸を組み合わせることで、高い難燃性と高い耐熱性を両立できる。また、実施例 11 に示したように、ラジカル重合性単量体（3）としては、メタクリル酸メチルだけでなくスチレンなどの単量体を使用しても高い難燃性を有する共重合体を得ることができる。

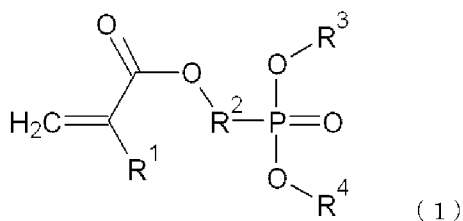
以上のとおり、本発明の共重合体は、透明性および難燃性に優れ、且つ高いガラス転移温度を有する。

請求の範囲

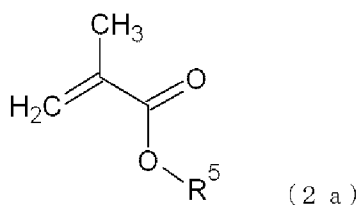
[請求項1] 式（１）で示されるホスホネート系単量体に由来する構造単位（I）と、

メタクリル酸、アクリル酸、式（２ a）で示されるラジカル重合性単量体、式（２ b）で示されるラジカル重合性単量体、および式（２ c）で示されるラジカル重合性単量体からなる群より選ばれる少なくとも一つのラジカル重合性単量体（２）に由来する構造単位（II）とを含有し、且つ

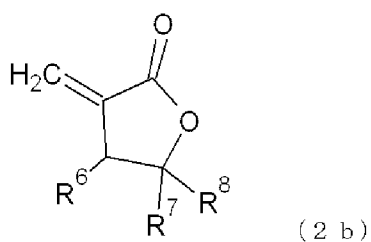
式（１）で示されるホスホネート系単量体に由来するリン原子の含有量が共重合体の質量に対して 2.0～6.0 質量％である、共重合体。



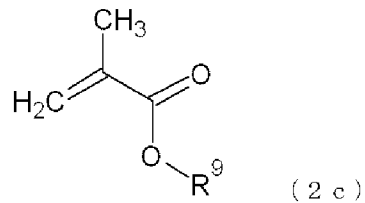
（式（１）中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数 1～4 のアルキレン基を表し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基を表す。）



（式（２ a）中、 R^5 は、多環脂肪族炭化水素基またはアルキル置換単環脂肪族炭化水素基を表す。）



(式(2b)中、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^8 は炭素数1～10のアルキル基を表す。)



(式(2c)中、 R^9 は $-CH_2CH(R^{10})R^{11}$ 、 $-CH(R^{10})-CH(R^{11})R^{12}$ または $-C(R^{10})(R^{11})R^{13}$ を表わし、 R^{10} 、 R^{11} および R^{13} はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を表し、 R^{12} は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表わす。)

[請求項2] 構造単位(II)の量が全構造単位の質量に対して5～60質量%である請求項1に記載の共重合体。

[請求項3] 前記 R^5 が、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタジエニル基、アダマンチル基、または4-tert-ブチルシクロヘキシル基である請求項1または2に記載の共重合体。

[請求項4] 請求項1～3のいずれかひとつに記載の共重合体を含む成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/007696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F230/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F230/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/0001483 A1 (CHEIL INDUSTRIES INC.), 03 January 2013 (03.01.2013), claims; Synthesis examples & KR 10-2013-0002789 A & CN 102854749 A	1-4
X A	EP 1479746 A2 (TESA AG), 24 November 2004 (24.11.2004), Patentanspruche; Beispiel & DE 10322898 A	1, 2, 4 3
P, X P, A	CN 103073963 A (BYD CO., LTD.), 01 May 2013 (01.05.2013), claims; examples (Family: none)	1, 2, 4 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 March, 2014 (06.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/007696

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/081761 A1 (CHEIL INDUSTRIES INC.), 21 June 2012 (21.06.2012), & KR 10-2012-0066446 A & CN 103261321 A & US 2013/296473 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F230/02 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F230/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2013/0001483 A1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 2013.01.03, CLAIMS, Synthesis Examples & KR 10-2013-0002789 A & CN 102854749 A	1-4
X A	EP 1479746 A2 (TESA AG) 2004.11.24, Patentanspruche, Beispiel & DE 10322898 A	1, 2, 4 3
P, X P, A	CN 103073963 A (BYD CO LTD) 2013.05.01, 請求の範囲、実施例（フ ァミリーなし）	1, 2, 4 3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岩田 行剛

4 J

2 9 3 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/081761 A1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 2012.06.21, & KR 10-2012-0066446 A & CN 103261321 A & US 2013/296473 A1	1-4