

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6055832号
(P6055832)

(45) 発行日 平成28年12月27日 (2016. 12. 27)

(24) 登録日 平成28年12月9日 (2016. 12. 9)

(51) Int. Cl. F I

C O 8 F 212/04	(2006. 01)	C O 8 F 212/04
C O 8 F 220/12	(2006. 01)	C O 8 F 220/12
C O 8 F 222/04	(2006. 01)	C O 8 F 222/04
C O 8 L 33/06	(2006. 01)	C O 8 L 33/06
C O 8 L 25/08	(2006. 01)	C O 8 L 25/08

請求項の数 8 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-528145 (P2014-528145)	(73) 特許権者	000003296
(86) (22) 出願日	平成25年7月29日 (2013. 7. 29)		デンカ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/070484		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02014/021264	(74) 代理人	110001139
(87) 国際公開日	平成26年2月6日 (2014. 2. 6)		S K 特許業務法人
審査請求日	平成28年2月29日 (2016. 2. 29)	(74) 代理人	100130328
(31) 優先権主張番号	特願2012-168675 (P2012-168675)		弁理士 奥野 彰彦
(32) 優先日	平成24年7月30日 (2012. 7. 30)	(74) 代理人	100130672
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 伊藤 寛之
		(72) 発明者	野口 哲央
			千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学
			工業株式会社 千葉工場内
		(72) 発明者	大塚 健史
			千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学
			工業株式会社 千葉工場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタクリル樹脂耐熱性向上用の共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族ビニル単量体単位 45～85 質量%、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 5～45 質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 10～20 質量%からなり、ASTM D1003に基づき測定した2mm厚みの全光線透過率が88%以上である共重合体5～50 質量%と、メタクリル樹脂50～95 質量%とからなる樹脂組成物。

【請求項 2】

前記共重合体が、芳香族ビニル単量体単位 50～80 質量%、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 8～38 質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 12～18 質量%からなる、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

前記共重合体が、重量平均分子量 (Mw) が 10 万～20 万である請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

メタクリル樹脂が、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 70～100 質量%、芳香族ビニル単量体単位 0～30 質量%からなることを特徴とする請求項 3 に記載の樹脂組成物。

。

【請求項 5】

請求項 1～4 の何れか 1 つに記載の樹脂組成物からなる成形体。

【請求項 6】

光学部品である請求項 5 に記載の成形体。

【請求項 7】

光学フィルムである請求項 6 に記載の成形体。

【請求項 8】

偏光膜保護フィルム、位相差フィルム、または反射防止フィルムである請求項 7 に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メタクリル樹脂耐熱性向上用の共重合体、メタクリル樹脂耐熱性向上用の共
重合体とメタクリル樹脂との樹脂組成物、及びその樹脂組成物からなる成形体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

透明樹脂は、家電製品の部品や、食品容器、雑貨等様々な用途に用いられている。近年
では、ブラウン管型テレビモニターに代わる薄型液晶表示素子や、エレクトロルミネッセ
ンス素子における、位相差フィルム、偏光膜保護フィルム、反射防止フィルム、拡散板、
導光板などの光学部品として、軽量性や生産性、コストの面から多用される状況にある。

【0003】

光学用途にはメタクリル樹脂が広く使用されているが、メタクリル樹脂は、透明性等の
光学特性が良好な反面、耐熱性が低い等の課題があり、限定された用途にしか使用されて
いなかった。

20

【0004】

耐熱性を高めた樹脂として、メチルメタクリレートと、無水マレイン酸と、スチレンと
を共重合させて得られる共重合樹脂が知られている（例えば、特許文献 1）。

また、芳香族ビニル単量体と、（メタ）アクリル酸エステル単量体と、不飽和ジカルボ
ン酸イミド誘導体および不飽和ジカルボン酸無水物単量体のうち少なくとも 1 種以上から
なる単量体とを共重合させて得られる共重合樹脂も知られている（例えば、特許文献 2）

。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0005】

【特許文献 1】特開昭 57-153008 号公報

【特許文献 2】WO 2009/031544

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献 1 に記載の樹脂は、メタクリル樹脂に比べて耐熱性の点で優れているものの、
熱安定性の点で劣っており、成形加工時にシルバー、ガス焼け、着色、気泡などの所謂成
形不良現象が発生しやすく、そのために用途が限定されていた。

特許文献 2 に記載の樹脂も、耐熱性の点では優れているものの、成形加工性の点で劣っ
ており、フローマークや着色等の成形不良現象が発生しやすく、そのために用途が限定さ
れていた。

40

【0007】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、メタクリル樹脂の優れた透明性
を損なうことなく、メタクリル樹脂に所定量配合することで耐熱性を向上させ、且つ優れ
た外観の成形品を得ることを可能とするメタクリル樹脂耐熱性向上用の共重合体を提供す
るものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、以下を要旨とするものである。

50

(1) 芳香族ビニル単量体単位 45～85 質量%、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 5～45 質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 10～20 質量%からなり、ASTM D1003 に基づき測定した 2mm 厚みの全光線透過率が 88% 以上であるメタクリル樹脂耐熱性向上用の共重合体。

(2) 芳香族ビニル単量体単位 50～80 質量%、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 8～38 質量%、及び不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位 12～18 質量%からなる(1)に記載の共重合体。

(3) 重量平均分子量(Mw)が10万～20万である、(1)または(2)に記載の共重合体。

(4) (1)～(3)の何れか1つに記載の共重合体 5～50 質量%と、メタクリル樹脂 50～95 質量%からなる樹脂組成物。

(5) メタクリル樹脂が、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 70～100 質量%、芳香族ビニル単量体単位 0～30 質量%からなることを特徴とする(4)に記載の樹脂組成物。

(6) (4)または(5)に記載の樹脂組成物からなる成形体。

(7) 光学部品である(6)に記載の成形体。

(8) 光学フィルムである(7)に記載の成形体。

(9) 偏光膜保護フィルム、位相差フィルム、または反射防止フィルムである(8)に記載の成形体。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、メタクリル樹脂の優れた透明性を損なうことなく、メタクリル樹脂に配合することで耐熱性を向上させ、且つ優れた外観の成形品を得ることを可能とするメタクリル樹脂耐熱性向上用の共重合体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

<用語の説明>

本願明細書において、「～」という記号は「以上」及び「以下」を意味し、例えば、「A～B」なる記載は、A 以上であり B 以下であることを意味する。

【0011】

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

【0012】

芳香族ビニル単量体単位としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、α-メチルー-p-メチルスチレンなどの各スチレン系単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはスチレン単位である。これら芳香族ビニル単量体単位は、1種類でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

【0013】

(メタ)アクリル酸エステル単量体単位としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどの各メタクリル酸エステル単量体、およびメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-メチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレートなどの各アクリル酸エステル単量体に由来する単位が挙げられる。これらの中でも好ましくはメチルメタクリレート単位である。これら(メタ)アクリル酸エステル単量体単位は、1種類でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

【0014】

不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位としては、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、アコニット酸無水物などの各無水物単量体に由来する単位が挙げ

10

20

30

40

50

られる。これらの中でも好ましくはマレイン酸無水物単位である。不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位は、1種でもよく、2種類以上の併用であってもよい。

【0015】

本発明の共重合体の構成単位は、芳香族ビニル単量体単位45～85質量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位5～45質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位10～20質量%であり、好ましくは芳香族ビニル単量体単位50～80質量%、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位8～38質量%、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位12～18質量%である。

【0016】

芳香族ビニル単量体単位が85質量%以下であれば、メタクリル樹脂への耐熱性付与効果が向上し、80質量%以下であれば、さらに耐熱性付与効果が向上するので好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル単量体単位が45質量%以下であれば、熱安定性が向上し、メタクリル樹脂に配合して得られる樹脂組成物を成形加工した際には、良好な外観を有する成形品が得られ、38質量%以下であれば、さらに熱安定性が向上し、メタクリル樹脂に配合して得られる樹脂組成物を成形加工した際には、さらに良好な外観を有する成形品が得られるので好ましい。不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位が20質量%以下であれば、メタクリル樹脂との相溶性が向上し、メタクリル樹脂に配合して得られる樹脂組成物の透明性が良好であり、かつ耐熱性を向上させた樹脂組成物を得ることが出来、18質量%以下であれば、さらにメタクリル樹脂との相溶性が向上し、メタクリル樹脂に配合して得られる樹脂組成物の透明性がさらに良好となり、かつ耐熱性を向上させた樹脂組成物を得ることが出来るので好ましい。一方、芳香族ビニル単量体単位が45質量%以上であれば、熱安定性が向上し、メタクリル樹脂に配合して得られる樹脂組成物を成形加工した際には、良好な外観を有する成形品が得られ、50質量%以上であれば、さらに熱安定性が向上し、メタクリル樹脂に配合して得られる樹脂組成物を成形加工した際には、さらに良好な外観を有する成形品が得られるので好ましい。(メタ)アクリル酸エステル単量体単位が5質量%以上であれば、メタクリル樹脂との相溶性が向上し、メタクリル樹脂に配合して得られる樹脂組成物の透明性が良好であり、かつ耐熱性を向上させた樹脂組成物を得ることが出来、8質量%以上であれば、さらにメタクリル樹脂との相溶性が向上し、メタクリル樹脂に配合して得られる樹脂組成物の透明性がさらに良好となり、かつ耐熱性を向上させた樹脂組成物を得ることが出来るので好ましい。また、不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位が10質量%以上であれば、メタクリル樹脂との相溶性が向上し、メタクリル樹脂に配合して得られる樹脂組成物の透明性が良好であり、かつメタクリル樹脂への耐熱性付与効果が向上し、12質量%以上であれば、さらにメタクリル樹脂との相溶性が向上し、メタクリル樹脂に配合して得られる樹脂組成物の透明性がさらに良好であり、かつ耐熱性付与効果がさらに向上するので好ましい。

【0017】

本発明の共重合体は、芳香族ビニル単量体単位、(メタ)アクリル酸エステル単量体単位、および不飽和ジカルボン酸無水物単量体単位以外の、共重合可能なビニル単量体の単位を共重合体中に発明の効果を阻害しない範囲で含んでもよく、好ましくは5質量%以下である。共重合可能なビニル単量体の単位としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、アクリル酸、メタクリル酸などのビニルカルボン酸単量体、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-アルキルマレイミド単量体、N-フェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-クロルフェニルマレイミドなどのN-アリールマレイミド単量体などの各単量体に由来する単位が挙げられる。共重合可能なビニル単量体の単位は、2種類以上の併用であってもよい。

【0018】

本発明の共重合体は、ASTM D1003に基づき測定した2mm厚みの全光線透過率が88%以上であり、好ましくは89%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。2mm厚みの全光線透過率が88%以上であれば、メタクリル樹脂に配合して得られ

る樹脂組成物の透明性が良好となる。なお、全光線透過率は射出成形機（東芝機械社製 I S - 5 0 E P N）を用いて、シリンダー温度 230℃、金型温度 40℃の成形条件で成形された縦 90mm、横 55mm、厚み 2mmの鏡面プレートを、ASTM D1003に準拠し、ヘーズメーター（日本電色工業社製 NDH-1001DP 型）を用いて測定した測定値である。

【0019】

本発明の共重合体は、重量平均分子量（Mw）が 10 万～20 万であることが好ましく、より好ましくは、重量平均分子量（Mw）が 12 万～18 万である。重量平均分子量（Mw）が大きすぎると、メタクリル樹脂に配合して得られる樹脂組成物の成形性や、成形品の外観が劣る場合があり、重量平均分子量（Mw）が小さすぎると、成形性や、成形品の強度に劣る場合がある。なお、重量平均分子量（Mw）とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にて測定されるポリスチレン換算の値であり、下記記載の測定条件における測定値である。

装置名：SYSTEM-21 Shodex（昭和電工社製）

カラム：PL gel MIXED-B を 3 本直列

温度：40℃

検出：示差屈折率

溶媒：テトラヒドロフラン

濃度：2 質量%

検量線：標準ポリスチレン（PS）（PL 社製）を用いて作製した。

【0020】

本発明の共重合体の製造方法について説明する。

重合様式においては特に限定はなく、溶液重合、塊状重合等公知の方法で製造できるが、溶液重合がより好ましい。溶液重合で用いる溶剤は、副生成物が出来難く、悪影響が少ないという観点から非重合性であることが好ましい。溶剤の種類としては、特に限定されるものではないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1、4-ジオキサン等のエーテル類、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素などが挙げられるが、単量体や共重合体の溶解度、溶剤回収のし易さの観点から、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが好ましい。溶剤の添加量は、得られる共重合体量 100 質量部に対して、10～100 質量部が好ましく、さらに好ましくは 30～80 質量部である。10 質量部以上であれば、反応速度および重合液粘度を制御する上で好適であり、100 質量部以下であれば、所望の重量平均分子量（Mw）を得る上で好適である。

【0021】

重合プロセスは回分式重合法、半回分式重合法、連続重合法のいずれの方式であっても差し支えないが、所望の分子量範囲と透明性を得る上で回分式重合法が好適である。

【0022】

重合方法は特に限定されないが、簡潔プロセスによって生産性良く製造することが可能であるという観点から、好ましくはラジカル重合法である。重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例えばジベンゾイルパーオキシド、ｔ-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ビス（ｔ-ブチルパーオキシ）-2-メチルシクロヘキサン、ｔ-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ｔ-ブチルパーオキシアセテート、ジクミルパーオキシド、エチル-3,3-ジ-（ｔ-ブチルパーオキシ）ブチレート等の公知の有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスメチルプロピオニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル等の公知のアゾ化合物を用いることができる。これらの重合開始剤は 2 種以上を併用することも出来る。これらの中でも 10 時間半減期温度が、70～110℃である有機過酸化物を用いるのが好ましい。

【0023】

本発明の共重合体は、ASTM D1003 に基づき測定した 2mm 厚みの全光線透過

率が88%以上である。この条件を満たす共重合体を得られれば、その重合手順に特に制限はないが、全光線透過率が88%以上の透明性を有する共重合体を得るためには、共重合組成分布が小さくなるように重合しなければならない。芳香族ビニル単量体と不飽和ジカルボン酸無水物単量体とが強い交互共重合性を有することから、芳香族ビニル単量体と（メタ）アクリル酸エステル単量体の重合速度に対応するように不飽和ジカルボン酸無水物単量体を連続的に分添する方法が好適である。重合速度のコントロールについては、重合温度、重合時間、および重合開始剤添加量とで調整することが出来る。重合開始剤を連続分添すると、より重合速度をコントロールし易くなるので好ましい。

【0024】

さらに、好ましい重量平均分子量（Mw）の範囲である10万～20万である共重合体を得る方法については、重合温度、重合時間、および重合開始剤添加量の調整に加えて、溶剤添加量および連鎖移動剤添加量を調整することで得ることが出来る。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンや2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等の公知の連鎖移動剤を用いることができる。

【0025】

重合終了後、重合液には必要に応じて、ヒンダードフェノール系化合物、ラクトン系化合物、リン系化合物、イオウ系化合物などの耐熱安定剤、ヒンダードアミン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等の耐光安定剤、滑剤や可塑剤、着色剤、帯電防止剤、鉱油等の添加剤を加えても構わない。その添加量は全単量体単位100質量部に対して0.2質量部未満であることが好ましい。これらの添加剤は単独で用いても、2種類以上を併用しても構わない。

【0026】

重合液から本発明の共重合体を回収する方法については、特に限定はなく、公知の脱揮技術を用いることが出来る。例えば、重合液を二軸脱揮押出機にギヤーポンプを用いて連続的にフィードし、重合溶剤や未反応モノマー等を脱揮処理する方法が挙げられる。なお、重合溶剤や未反応モノマー等を含む脱揮成分は、コンデンサー等を用いて凝縮させて回収し、凝縮液を蒸留塔にて精製することで、重合溶剤は再利用することが可能である。

【0027】

このようにして得られる本発明の共重合体は、メタクリル樹脂の耐熱性向上剤として用いることができる。本発明の共重合体とメタクリル樹脂とを混練混合して樹脂組成物を得る方法については、特に限定はなく、公知の溶融混練技術を用いることが出来る。好適に使用できる溶融混練装置としては、単軸押出機、嚙合形同方向回転または嚙合形異方向回転二軸押出機、非または不完全嚙合形二軸押出機等のスクリー押出機、バンバリーミキサー、コニーダー及び混合ロール等がある。

【0028】

本発明の共重合体とメタクリル樹脂との配合割合は、共重合体5～50質量%と、メタクリル樹脂50～95質量%であることが得られる樹脂組成物の透明性、色相、耐熱性、耐衝撃性、成形性のバランスに優れることから好ましく、さらに好ましくは共重合体10～30質量%と、メタクリル樹脂70～90質量%である。

【0029】

メタクリル樹脂としては、（メタ）アクリル酸エステル単量体単位70～100質量%、芳香族ビニル単量体単位0～30質量%であることが、本発明の共重合体との相溶性が向上し、得られる樹脂組成物の透明性、色相、耐熱性、成形性が良好となることから好ましく、さらに好ましくは（メタ）アクリル酸エステル単量体単位75～100質量%、芳香族ビニル単量体単位0～25質量%である。

【0030】

樹脂組成物には本発明の効果を阻害しない範囲で安定剤や可塑剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、着色剤などを配合してもよい。

【0031】

本発明の共重合体とメタクリル樹脂とからなる樹脂組成物は、メタクリル樹脂の優れた透明性を損なうことなく、課題であった耐熱性の改善がなされており、その樹脂組成物を用いてなる成形体は、耐熱性を必要とされる用途にも広く適用することができる。その用途例としては、車載部品、家電製品部品、および光学部品などが挙げられる。光学部品においては、偏光膜保護フィルム、位相差フィルム、反射防止フィルムなどの光学フィルムにとりわけ好適に用いることが出来る。

【0032】

偏光膜保護フィルムとして使用する場合には、光学異方性が小さいことが好ましく、以下の(式1)により算出される面内位相差(R_e)が20nm以下、好ましくは10nm以下、さらに好ましくは5nm以下であり、以下の(式2)により算出される厚み方向位相差(R_{t h})が50nm以下、好ましくは20nm以下、さらに好ましくは5nm以下である。面内位相差(R_e)が20nm以下、かつ厚み方向位相差が50nm以下であれば、偏光膜保護フィルムを液晶表示装置の偏光板に用いた場合、液晶表示装置のコントラスト低下などの問題が発生しないため好適である。

【0033】

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

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

なお、上記式式中において、 n_x 、 n_y 、および n_z は、それぞれ面内屈折率が最大となる方向をX軸、X軸に垂直な方向をY軸、フィルムの厚さ方向をZ軸としたときのそれぞれの軸方向の屈折率であり、 d はフィルム厚さである。

【0034】

偏光膜保護フィルムの製造方法に特に制限はなく、溶融押出フィルム成形法や溶液流延成形法などの公知の成形加工法を用いることが出来る。光学異方性を小さくする一例として、弾性変形可能なフレキシブルロールを使用する方法が挙げられるが、光学異方性を小さくできる成形法であれば、何れの成形方法を用いても差し支えない。また、光学異方性の小さい未延伸フィルムをそのまま偏光膜保護フィルムとして用いることも出来るが、フィルム強度を高めるために光学異方性が許容される範囲で延伸した延伸フィルムを偏光膜保護フィルムとして用いることも出来る。

さらに別の光学異方性を小さくする例として、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテルなど正の固有複屈折を有するポリマーをブレンドする方法、針状無機結晶微粒子を添加する方法などが挙げられるが、光学異方性を小さくできる方法であれば、何れの方法を用いても差し支えない。

【0035】

位相差フィルム、または反射防止フィルムとして使用する場合には、偏光膜保護フィルムと同様にフィルム成形した後、所望の面内位相差(R_e)と厚み方向位相差(R_{t h})となるように延伸条件を調整して延伸された延伸フィルムが好適に用いられる。該延伸フィルムを位相差フィルムまたは反射防止フィルムとして用いる場合には、通常、他の延伸フィルムと積層することで、偏光の振動方向を変換する $\lambda/2$ 板や、円偏光を直線偏光に、または直線偏光を円偏光に変換する $\lambda/4$ 板として用いられることが多い。よって、適度な位相差発現性を有していればよく、積層される他の延伸フィルムとともに面内位相差(R_e)および厚み方向位相差(R_{t h})を所望の位相差となるように調整されて使用される。

【実施例】

【0036】

<共重合体(A-1)の製造例>

マレイン酸無水物が20質量%濃度となるようにメチルイソブチルケトンに溶解させた20%マレイン酸無水物溶液と、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが2質量%となるようにメチルイソブチルケトンに希釈した2% t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液とを事前に調製し、重合に使用した。

攪拌機を備えた120リットルのオートクレーブ中に、20%マレイン酸無水物溶液2

10

20

30

40

50

． 4 k g、スチレン 2 4 k g、メチルメタクレリレート 1 1． 2 k g、ｔ－ドデシルメルカプタン 3 0 g、メチルイソブチルケトン 2 k gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら 4 0 分かけて 8 7℃まで昇温した。昇温後 8 7℃を保持しながら、2 0 %マレイン酸無水物溶液を 1． 8 k g／時、および 2 %ｔ－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート溶液を 3 7 5 g／時の分添速度で各々連続的に 8 時間かけて添加し続けた。その後、2 %ｔ－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを 3 0 g 添加した。2 0 %マレイン酸無水物溶液は、そのまま 1． 8 k g／時の分添速度を維持しながら、8． 2 5℃／時の昇温速度で 4 時間かけて 1 2 0℃まで昇温した。2 0 %マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で 1 8 k g になった時点で停止した。昇温後、1 時間 1 2 0℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押し出し切断することによりペレット形状の共重合体（Ａ－１）を得た。得られた共重合体（Ａ－１）をＣ－１ 3 NMR 法により組成分析を行った。さらに G P C 装置にて分子量測定を行った。また、射出成形機にて 2 mm 厚みの鏡面プレート成形し、ヘーズメーターにて全光線透過率を測定した。組成分析結果、分子量測定結果、および全光線透過率測定結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 3 7 】

< 共重合体（Ａ－２）の製造例 >

2 0 %マレイン酸無水物溶液と 2 %ｔ－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート溶液は、Ａ－１と同様に調製した。

20

攪拌機を備えた 1 2 0 リットルのオートクレーブ中に、2 0 %マレイン酸無水物溶液 2． 8 k g、スチレン 2 4 k g、メチルメタクレリレート 1 0． 4 k g、ｔ－ドデシルメルカプタン 4 0 g を仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら 4 0 分かけて 8 8℃まで昇温した。昇温後 8 8℃を保持しながら、2 0 %マレイン酸無水物溶液を 2． 1 k g／時、および 2 %ｔ－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート溶液を 3 7 5 g／時の分添速度で各々連続的に 8 時間かけて添加し続けた。その後、2 %ｔ－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを 4 0 g 添加した。2 0 %マレイン酸無水物溶液はそのまま 2． 1 k g／時の分添速度を維持しながら、8℃／時の昇温速度で 4 時間かけて 1 2 0℃まで昇温した。2 0 %マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で 2 5． 2 k g になった時点で停止した。昇温後、1 時間 1 2 0℃を保持して重合を終了させた重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押し出し切断することによりペレット形状の共重合体（Ａ－２）を得た。得られた共重合体（Ａ－２）について、Ａ－１と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 3 8 】

< 共重合体（Ａ－３）の製造例 >

2 0 %マレイン酸無水物溶液と 2 %ｔ－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート溶液は、Ａ－１と同様に調製した。

40

攪拌機を備えた 1 2 0 リットルのオートクレーブ中に、2 0 %マレイン酸無水物溶液 3． 4 k g、スチレン 2 4 k g、メチルメタクレリレート 9． 2 k g、ｔ－ドデシルメルカプタン 6 0 g を仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら 4 0 分かけて 8 8℃まで昇温した。昇温後 8 8℃を保持しながら、2 0 %マレイン酸無水物溶液を 2． 5 5 k g／時、および 2 %ｔ－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート溶液を 3 7 5 g／時の分添速度で各々連続的に 8 時間かけて添加し続けた。その後、2 %ｔ－ブチルパーオキシ－2－エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを 4 0 g 添加した。2 0 %マレイン酸無水物溶液はそのまま 2． 5 5 k g／時の分添速度を維持しながら、8℃／時の昇温速度で 4 時間かけて 1 2 0℃まで昇温した。2 0 %マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で 3 0． 6 k g になった

50

時点で停止した。昇温後、1時間120℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押し出し切断することによりペレット形状の共重合体(A-3)を得た。得られた共重合体(A-3)について、A-1と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0039】

<共重合体(A-4)の製造例>

20%マレイン酸無水物溶液と2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、A-1と同様に調製した。

攪拌機を備えた120リットルのオートクレーブ中に、20%マレイン酸無水物溶液2kg、スチレン24kg、メチルメタクレリレート12kg、t-ドデシルメルカプタン40g、メチルイソブチルケトン5kgを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて88℃まで昇温した。昇温後88℃を保持しながら、20%マレイン酸無水物溶液を1.5kg/時、および2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液を375g/時の分添速度で各々連続的に8時間かけて添加し続けた。その後、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを40g添加した。20%マレイン酸無水物溶液はそのまま1.5kg/時の分添速度を維持しながら、8℃/時の昇温速度で4時間かけて120℃まで昇温した。20%マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で18kgになった時点で停止した。昇温後、1時間120℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押し出し切断することによりペレット形状の共重合体(A-4)を得た。得られた共重合体(A-4)について、A-1と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0040】

<共重合体(A-5)の製造例>

20%マレイン酸無水物溶液と2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、A-1と同様に調製した。

攪拌機を備えた120リットルのオートクレーブ中に、20%マレイン酸無水物溶液3.8kg、スチレン24kg、メチルメタクレリレート8.4kg、t-ドデシルメルカプタン32gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて88℃まで昇温した。昇温後88℃を保持しながら、20%マレイン酸無水物溶液を2.85kg/時、および2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液を300g/時の分添速度で各々連続的に8時間かけて添加し続けた。その後、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを40g添加した。20%マレイン酸無水物溶液はそのまま2.85kg/時の分添速度を維持しながら、8℃/時の昇温速度で4時間かけて120℃まで昇温した。20%マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で34.2kgになった時点で停止した。昇温後、1時間120℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押し出し切断することによりペレット形状の共重合体(A-5)を得た。得られた共重合体(A-5)について、A-1と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0041】

<共重合体(A-6)の製造例>

20%マレイン酸無水物溶液と2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、A-1と同様に調製した。

攪拌機を備えた120リットルのオートクレーブ中に、20%マレイン酸無水物溶液2.8kg、スチレン30.4kg、メチルメタクレリレート3kg、t-ドデシルメルカ

ブタン 36 g を仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら 40 分かけて 88 °C まで昇温した。昇温後 88 °C を保持しながら、20 % マレイン酸無水物溶液を 1.4 kg / 時、メチルメタクリレート 56 g / 時、および 2 % t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液を 300 g / 時の分添速度で各々連続的に 10 時間かけて添加し続けた。その後、2 % t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを 60 g 添加した。20 % マレイン酸無水物溶液およびメチルメタクリレートは、各々そのまま 1.4 kg / 時、56 g / 時の分添速度を維持しながら、4 °C / 時の昇温速度で 9 時間かけて 124 °C まで昇温した。20 % マレイン酸無水物溶液の分添は積算で 25.2 kg になった時点で、メチルメタクリレートの分添は積算で 1 kg になった時点で、各々の分添を停止した。昇温後、1 時間 124 °C を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押し出し切断することによりペレット形状の共重合体 (A-6) を得た。得られた共重合体 (A-6) について、A-1 と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

10

【0042】

< 共重合体 (A-7) の製造例 >

20 % マレイン酸無水物溶液と 2 % t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、A-1 と同様に調製した。

攪拌機を備えた 120 リットルのオートクレーブ中に、20 % マレイン酸無水物溶液 2.8 kg、スチレン 13.8 kg、メチルメタクリレート 16 kg、トードデシルメルカプタン 48 g を仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら 40 分かけて 88 °C まで昇温した。昇温後 88 °C を保持しながら、20 % マレイン酸無水物溶液を 2.8 kg / 時、スチレン 0.5 kg / 時、および 2 % t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液を 300 g / 時の分添速度で各々連続的に 6 時間かけて添加し続けた。その後、2 % t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを 20 g 添加した。20 % マレイン酸無水物溶液およびスチレンは、各々そのまま 2.8 kg / 時、0.5 kg / 時の分添速度を維持しながら、10 °C / 時の昇温速度で 3 時間かけて 118 °C まで昇温した。20 % マレイン酸無水物溶液の分添は積算で 25.2 kg になった時点で、スチレンの分添は積算で 4.5 kg になった時点で、各々の分添を停止した。昇温後、1 時間 118 °C を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押し出し切断することによりペレット形状の共重合体 (A-7) を得た。得られた共重合体 (A-7) について、A-1 と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

20

30

【0043】

< 共重合体 (A-8) の製造例 >

20 % マレイン酸無水物溶液と 2 % t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、A-1 と同様に調製した。

40

攪拌機を備えた 120 リットルのオートクレーブ中に、20 % マレイン酸無水物溶液 2.8 kg、スチレン 24 kg、メチルメタクリレート 10.4 kg を仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら 40 分かけて 88 °C まで昇温した。昇温後 88 °C を保持しながら、20 % マレイン酸無水物溶液を 1.68 kg / 時、および 2 % t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液を 200 g / 時の分添速度で各々連続的に 10 時間かけて添加し続けた。その後、2 % t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを 20 g 添加した。20 % マレイン酸無水物溶液はそのまま 1.68 kg / 時の分添速度を維持しながら、6.4 °C / 時の昇温速度で 5 時間かけて 120 °C まで昇温した。20 % マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で 25.2 kg になった時点で停止した。昇温後、

50

1時間120℃を保持して重合を終了させた重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体（A-8）を得た。得られた共重合体（A-8）について、A-1と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0044】

<共重合体（A-9）の製造例>

20%マレイン酸無水物溶液と2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、A-1と同様に調製した。

攪拌機を備えた120リットルのオートクレーブ中に、20%マレイン酸無水物溶液2.8kg、スチレン24kg、メチルメタクレリレート10.4kg、t-ドデシルメルカプタン300gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて88℃まで昇温した。昇温後88℃を保持しながら、20%マレイン酸無水物溶液を2.1kg/時、および2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液を375g/時の分添速度で各々連続的に8時間かけて添加し続けた。その後、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを40g添加した。20%マレイン酸無水物溶液はそのまま2.1kg/時の分添速度を維持しながら、8℃/時の昇温速度で4時間かけて120℃まで昇温した。20%マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で25.2kgになった時点で停止した。昇温後、1時間120℃を保持して重合を終了させた重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体（A-9）を得た。得られた共重合体（A-9）について、A-1と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0045】

<共重合体（B-1）の製造例>

20%マレイン酸無水物溶液と2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、A-1と同様に調製した。

攪拌機を備えた120リットルのオートクレーブ中に、20%マレイン酸無水物溶液12kg、スチレン24kg、メチルメタクレリレート11.2kg、t-ドデシルメルカプタン30g、メチルイソブチルケトン2kgを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて87℃まで昇温した。昇温後87℃を保持しながら、20%マレイン酸無水物溶液を0.75kg/時、および2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液を375g/時の分添速度で各々連続的に12時間かけて添加し続けた。その後、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを30g添加した。20%マレイン酸無水物溶液は、そのまま0.75kg/時の分添速度を維持しながら、8.25℃/時の昇温速度で4時間かけて120℃まで昇温した。20%マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で12kgになった時点で停止した。昇温後、1時間120℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体（B-1）を得た。得られた共重合体（B-1）について、A-1と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表2に示す。

【0046】

<共重合体（B-2）の製造例>

20%マレイン酸無水物溶液と2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、A-1と同様に調製した。

攪拌機を備えた120リットルのオートクレーブ中に、20%マレイン酸無水物溶液2.8kg、スチレン24kg、メチルメタクレリレート10.4kg、t-ドデシルメル

カプタン40 gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて88℃まで昇温した。昇温後88℃を保持しながら、20%マレイン酸無水物溶液を2.1 kg/時、および2%ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液を750 g/時の分添速度で各々連続的に8時間かけて添加し続けた。その後、2%ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、ｔ-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを40 g添加した。20%マレイン酸無水物溶液はそのまま2.1 kg/時の分添速度を維持しながら、8℃/時の昇温速度で4時間かけて120℃まで昇温した。20%マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で25.2 kgになった時点で停止した。昇温後、1時間120℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押し出し切断することによりペレット形状の共重合体(B-2)を得た。得られた共重合体(B-2)について、A-1と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表2に示す。

10

【0047】

＜共重合体(B-3)の製造例＞

20%マレイン酸無水物溶液と2%ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、A-1と同様に調製した。

攪拌機を備えた120リットルのオートクレーブ中に、20%マレイン酸無水物溶液8 kg、スチレン0.8 kg、メチルメタクレリレート17.6 kg、ｔ-ドデシルメルカプタン30 gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて88℃まで昇温した。昇温後88℃を保持しながら、20%マレイン酸無水物溶液を2.5 kg/時、および2%ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液を250 g/時の分添速度で各々連続的に6時間かけて添加し続けた。その後、2%ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、ｔ-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを10 g添加した。20%マレイン酸無水物溶液はそのまま2.5 kg/時の分添速度を維持しながら、16℃/時の昇温速度で2時間かけて120℃まで昇温した。20%マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で20 kgになった時点で停止した。昇温後、1時間120℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押し出し切断することによりペレット形状の共重合体(B-3)を得た。得られた共重合体(B-3)について、A-1と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表2に示す。

20

30

【0048】

＜共重合体(B-4)の製造例＞

マレイン酸無水物が10質量%濃度となるようにメチルイソブチルケトンに溶解させた10%マレイン酸無水物溶液と、ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが2質量%となるようにメチルイソブチルケトンに希釈した2%ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液とを事前に調製し、重合に使用した。

攪拌機を備えた120リットルのオートクレーブ中に、10%マレイン酸無水物溶液2 kg、スチレン24 kg、メチルメタクレリレート14 kg、ｔ-ドデシルメルカプタン48 g、メチルイソブチルケトン2 kgを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて90℃まで昇温した。昇温後90℃を保持しながら、10%マレイン酸無水物溶液を1.5 kg/時、および2%ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液を300 g/時の分添速度で各々連続的に8時間かけて添加し続けた。その後、2%ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、ｔ-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを40 g添加した。10%マレイン酸無水物溶液はそのまま1.5 kg/時の分添速度を維持しながら、7.5℃/時の昇温速度で4時間かけて120℃まで昇温した。10%マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で18 kgになった時点で停止した。昇温後、1時間120℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイ

40

50

ソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体（B-4）を得た。得られた共重合体（B-4）について、A-1と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表2に示す。

【0049】

<共重合体（B-5）の製造例>

20%マレイン酸無水物溶液と2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、A-1と同様に調製した。

攪拌機を備えた120リットルのオートクレーブ中に、20%マレイン酸無水物溶液5kg、スチレン24kg、メチルメタクレリレート6kg、t-ドデシルメルカプタン32gを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて88℃まで昇温した。昇温後88℃を保持しながら、20%マレイン酸無水物溶液を3.75kg/時、および2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液を300g/時の分添速度で各々連続的に8時間かけて添加し続けた。その後、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを40g添加した。20%マレイン酸無水物溶液はそのまま3.75kg/時の分添速度を維持しながら、8℃/時の昇温速度で4時間かけて120℃まで昇温した。20%マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で45kgになった時点で停止した。昇温後、1時間120℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体（B-5）を得た。得られた共重合体（B-5）について、A-1と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表2に示す。

【0050】

<共重合体（B-6）の製造例>

20%マレイン酸無水物溶液と2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液は、A-1と同様に調製した。

攪拌機を備えた120リットルのオートクレーブ中に、20%マレイン酸無水物溶液1.2kg、スチレン35.2kg、t-ドデシルメルカプタン30g、メチルイソブチルケトン2kgを仕込み、気相部を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら40分かけて92℃まで昇温した。昇温後92℃を保持しながら、20%マレイン酸無水物溶液を0.76kg/時、および2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液を250g/時の分添速度で各々連続的に15時間かけて添加し続けた。その後、2%t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート溶液の分添を停止し、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネートを60g添加した。20%マレイン酸無水物溶液はそのまま0.76kg/時の分添速度を維持しながら、4℃/時の昇温速度で9時間かけて128℃まで昇温した。20%マレイン酸無水物溶液の分添は、分添量が積算で18.24kgになった時点で停止した。昇温後、1時間128℃を保持して重合を終了させた。重合液は、ギヤーポンプを用いて二軸脱揮押出機に連続的にフィードし、メチルイソブチルケトンおよび微量の未反応モノマー等を脱揮処理して、ストランド状に押出し切断することによりペレット形状の共重合体（B-6）を得た。得られた共重合体（B-6）について、A-1と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表2に示す。

【0051】

<メタクリル樹脂（C-1）の製造例>

攪拌機を付した容積20リットルの完全混合型反応器、容積40リットルの塔式プラグフロー型反応器、予熱器を付した脱揮槽を直列に接続して構成した。メチルメタクレリレート98質量部、エチルアクリレート2質量部、エチルベンゼン18質量部で構成される混合溶液に対して、さらに1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）-シクロヘキサノール（日本油脂社製パーヘキサC）0.02質量部、n-ドデシルメルカプタン（花王社製チオカルコール20）0.3質量部、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロ

キシフェニル) プロピオネート (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製 I R G A N O X 1 0 7 6) を 0. 1 質量部混合し原料溶液とした。この原料溶液を毎時 6 k g で温度 1 2 0 °C に制御した完全混合型反応器に導入した。なお、完全混合型反応器の攪拌数は 2 0 0 r p m で実施した。次いで完全混合型反応器より反応液を連続的に抜き出し、流れの方向に向かって温度 1 3 0 °C から 1 5 0 °C の勾配がつくように調整した塔式プラグフロー型反応器に導入した。この反応液を予熱器で加温しながら、温度 2 4 0 °C で圧力 1. 0 k P a に制御した脱揮槽に導入し、未反応単量体等の揮発分を除去した。この樹脂液をギヤーポンプで抜き出し、ストランド状に押し出し切断することによりペレット形状のメタクリル樹脂 (C-1) を得た。得られたメタクリル樹脂 (C-1) について、A-1 と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表 3 に示す。

10

【0052】

<メタクリル樹脂 (C-2) の製造例>

攪拌機を付した容積 2 0 リットルの完全混合型反応器、容積 4 0 リットルの塔式プラグフロー型反応器、予熱器を付した脱揮槽を直列に接続して構成した。メチルメタクリレート 7 8 質量部、スチレン 2 2 質量部、エチルベンゼン 1 2 質量部で構成される混合溶液に対して、さらに 1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -シクロヘキサン (日本油脂社製パーヘキサ C) 0. 0 2 質量部、n-ドデシルメルカプタン (花王社製チオカルコール 2 0) 0. 3 質量部、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製 I R G A N O X 1 0 7 6) を 0. 1 質量部混合し原料溶液とした。この原料溶液を毎時 6 k g で温度 1 2 5 °C に制御した完全混合型反応器に導入した。なお、完全混合型反応器の攪拌数は 2 0 0 r p m で実施した。次いで完全混合型反応器より反応液を連続的に抜き出し、流れの方向に向かって温度 1 3 0 °C から 1 5 0 °C の勾配がつくように調整した塔式プラグフロー型反応器に導入した。この反応液を予熱器で加温しながら、温度 2 4 0 °C で圧力 1. 0 k P a に制御した脱揮槽に導入し、未反応単量体等の揮発分を除去した。この樹脂液をギヤーポンプで抜き出し、ストランド状に押し出し切断することによりペレット形状のメタクリル樹脂 (C-2) を得た。得られたメタクリル樹脂 (C-2) について、A-1 と同様に組成分析、分子量、および全光線透過率を測定した。測定結果を表 3 に示す。

20

【0053】

【表 1】

30

表1

共重合体(A-1)~(A-7)の分析結果		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
組成分析:ST単位	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単位	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単位	質量%	12.4	14.4	17.4	10.4	19.6	14.7	14.2	14.6	14.4
重量平均分子量(Mw) × 10 ⁴	g/mol	18.0	15.3	12.6	15.1	15.5	14.6	15.3	24.5	8.9
2mm厚み鏡面プレートの全光線透過率	%	91.2	91.8	91.1	90.8	90.2	89.8	89.5	90.3	91.5

※表中のSTはスチレン単量体、MMAはメチルメタクリレート単量体、MAHはマレイン酸無水物単量体を示す略号である。

【0054】

【表 2】

40

表2

共重合体(B-1)~(B-6)の分析結果		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
組成分析:ST単位	質量%	59.4	60.6	20.7	59.6	60.2	87.6
組成分析:MMA単位	質量%	27.9	25.6	65.3	35.2	14.2	0.0
組成分析:MAH単位	質量%	12.7	13.8	14.0	5.2	25.6	12.4
重量平均分子量(Mw) × 10 ⁴	g/mol	18.0	15.5	15.5	14.1	15.5	17.7
2mm厚み鏡面プレートの全光線透過率	%	84.3	79.1	88.8	90.1	90.0	88.0

※表中のSTはスチレン単量体、MMAはメチルメタクリレート単量体、MAHはマレイン酸無水物単量体を示す略号である。

【0055】

【表 3】

表3

メタクリル樹脂(C-1)～(C-2)の分析結果		C-1	C-2
組成分析:MMA単位	質量%	98.0	77.8
組成分析:EA単位	質量%	2.0	0.0
組成分析:ST単位	質量%	0.0	22.2
重量平均分子量(Mw) × 10 ⁴	g/mol	7.5	8.3
2mm厚み鏡面プレートの全光線透過率	%	92.0	91.8

※表中のMMAはメチルメタクリレート単量体、EAはエチルアクリレート単量体、STはスチレン単量体を示す略号である。

【0056】

<実施例・比較例>

10

前記製造例で記した共重合体(A-1)～(A-9)、または共重合体(B-1)～(B-6)と、メタクリル樹脂(C-1)～(C-2)とを、表4～表5で示した割合(質量%)でヘンシェルミキサーを用いて混合した後、二軸押出機(東芝機械社製TEM-35B)にて、シリンダー温度230℃で溶融混練してペレット化して樹脂組成物を得た。

この樹脂組成物について、以下の評価を行った。評価結果を表4～表5に示す。

【0057】

(全光線透過率、およびHaze(曇り度))

全光線透過率、およびHazeは、射出成形機(東芝機械社製IS-50EPN)を用いて、シリンダー温度230℃、金型温度40℃の成形条件で成形された縦90mm、横55mm、厚み2mmの鏡面プレートを、ASTM D1003に準拠し、ヘイズメーター(日本電色工業社製NDH-1001DP型)を用いて測定した。

20

【0058】

(シャルピー衝撃強度)

シャルピー衝撃強度は、JIS K7111-1:2006に基づき、ノッチなし試験片を用い、打撃方向はエッジワイズを採用して測定した。なお、測定機は東洋精機製作所社製デジタル衝撃試験機を使用した。

【0059】

(ビカット軟化点)

ビカット軟化点は、JIS K7206:1999に基づき、50法(荷重50N、昇温速度50℃/時間)で試験片は10mm×10mm、厚さ4mmのものをを用いて測定した。なお、測定機は東洋精機製作所社製HDT&VSPT試験装置を使用した。

30

【0060】

(射出成形品の外観)

射出成形機(東芝機械社製IS-50EPN)を用いて、シリンダー温度230℃、金型温度40℃の成形条件で、直径30mm、高さ50mmの円柱状成形品のサンプルを50個作製し、目視にて、シルバー、フローマーク、ガス焼け、着色、気泡などの外観不良が発生したサンプル数を数えることによって、外観評価を行った。評価基準は、以下の通りである。

◎：外観不良のサンプル数が0個

40

○：外観不良のサンプル数が1～2個

△：外観不良のサンプル数が2～5個

×：外観不良のサンプル数が6個以上

【0061】

【表 4】

表4

			実施例														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
樹脂組成物	共重合体	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				
	メタクリル樹脂	C-1	75	75	50	25	90	75	75	75	75	75	75				
		C-2												70	50	75	75
評価	全光線透過率 (%)		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
	シャルピー衝撃強度 [ノッチ無](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
	ヒカト軟化点 (°C)		113	115	120	123	111	117	118	112	115	115	112	115	119	115	111
	射出成形品の外観		◎	◎	○	△	◎	◎	○	◎	△	△	○	◎	○	◎	◎

10

【0062】

【表 5】

表5

			比較例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
樹脂組成物	共重合体	B-1	25						30			
		B-2		25						25		
		B-3			25							
		B-4				25						
		B-5					25					
		B-6						25				
	メタクリル樹脂	C-1	75	75	75	75	75	75			100	
		C-2							70	75		100
評価	全光線透過率 (%)		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
	シャルピー衝撃強度 [ノッチ無](kJ/m ²)		15.6	12.2	14.7	9.8	6.3	13.5	16.0	10.0	18.8	18.5
	ヒカト軟化点 (°C)		110	112	112	107	109	112	112	109	107	107
	射出成形品の外観		×	×	×	×	×	△	×	×	◎	◎

20

【0063】

実施例 1、2 及び比較例 1、2 で使用したペレットを 90℃で 2 時間乾燥した後、40mmφ単軸押出機と 300mm 幅の T ダイとを用いて 260℃で押出すことで得られたシート状の溶融樹脂をフレキシブルロールで圧着した後、冷却ロールで冷却し、幅 250mm、厚さ 100±5μm のフィルムを得た。このフィルムについて、以下の評価を行った。評価結果を表 6 に示す。

30

【0064】

(フィルム外観)

未延伸フィルムの中央部 1m² (幅 200mm×5m) を目視にて、以下の基準により外観評価を行った。評価基準は、以下の通りである。

◎：目視で可能な微小欠点 (0.08～0.2mm) が 5 個未満で、ダイラインやメルトフラクチャーなどの目立った不良現象が発生していないフィルム

×：目立った欠点が 1 個以上 (発泡などを含む 0.2mm 以上の欠点)、目視可能な微小な欠点が 5 個以上、またはダイラインやメルトフラクチャーなどの目立った不良現象の発生のうち、何れかに該当しているフィルム。

40

【0065】

(フィルム強度)

未延伸フィルムより試験片を切り出し、以下の条件により落球衝撃試験を行い、50%破壊エネルギーを測定した。

試験片：縦 50mm×横 50mm×膜厚 100±5μm の未延伸フィルム

重錘：直径 11mm、重さ 5.45g の鉄球

固定状態：内径 43mm のリングでフィルムを挟み込み、上下左右 4 箇所をクリップで固定

50

JIS K 7211に準拠して1 cm間隔で50%破壊高さを測定し、50%破壊エネルギーを算出した。

【0066】

(位相差測定)

未延伸フィルムを用いて以下の条件にて延伸を行った。

装置名 : 二軸延伸試験装置 EX10-B
 試験片 : 縦90 mm×横90 mm×膜厚100±5 μmの未延伸フィルム
 延伸温度 : ビカット軟化点+5℃
 延伸倍率 : 2.0倍
 延伸速度 : 25 mm/分
 延伸方法 : 自由幅一軸延伸

10

未延伸フィルム、延伸フィルムの位相差測定は以下の装置を用いて、面内位相差Re (590)および厚み位相差Rthを測定した。但し、フィルム強度不足で延伸時に破断したものについては、測定不可能であることから不合格とした。

装置 : 複屈折測定装置「王子計測社製 KOBRA-WR」
 測定波長 : 590 nm

【0067】

【表6】

表6

			実施例		比較例	
			16	17	11	12
樹脂組成物	共重合体	A-1	25			
		A-2		25		
		B-1			25	
		B-2				25
	メタクリル樹脂	C-1	75	75	75	75
評価	フィルム外観		◎	◎	×	×
	フィルム強度 (mJ)		16	13	3	2
	未延伸品の面内位相差 Re (nm)		3.1	2.5	4.0	4.8
	未延伸品の厚み位相差 Rth (nm)		-1.5	-1.3	-1.9	-2.4
	延伸後の面内位相差 Re (nm)		126.3	118.5	破断	破断
	延伸後の厚み位相差 Rth (nm)		-62.3	-58.9	破断	破断

20

【0068】

30

本発明のメタクリル樹脂耐熱性向上用の共重合体 (A-1) ~ (A-9) と、メタクリル樹脂とを配合してなる樹脂組成物に係わる実施例は、いずれも透明性、衝撃強度、耐熱性および成形品の外観に優れていたが、本発明の条件に合わない共重合体 (B-1) ~ (B-6) と、メタクリル樹脂とを配合してなる樹脂組成物に係わる比較例では、透明性、衝撃強度、耐熱性および成形品の外観のうちいずれかの物性において劣るものであった。

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明によれば、メタクリル樹脂の優れた透明性を損なうことなく、メタクリル樹脂に配合することで耐熱性を向上させ、且つ優れた外観の成形品を得ることを可能とするメタクリル樹脂耐熱性向上用の共重合体を提供することができる。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 5/18 (2006.01) C 0 8 J 5/18 C E Y

(72)発明者 松本 真典
千葉県市原市五井南海岸 6 番地 電気化学工業株式会社 千葉工場内

(72)発明者 進藤 有一
千葉県市原市五井南海岸 6 番地 電気化学工業株式会社 千葉工場内

審査官 上前 明梨

(56)参考文献 特開昭 6 0 - 1 3 7 9 1 5 (J P , A)
特開平 0 2 - 0 1 4 2 0 7 (J P , A)
特開昭 5 7 - 1 5 3 0 0 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0
C 0 8 F 3 0 1 / 0 0
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8