(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-178975
(P2017-178975A)
(43)公開日　平成29年10月5日(2017.10.5)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 20/12	(2006.01)	C08F	20/12	4J011
C08F 2/02	(2006.01)	C08F	2/02	4J100

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願2016-62935(P2016-62935)
(22)出願日　平成28年3月28日(2016.3.28)

(71)出願人　000006035
三菱ケミカル株式会社
東京都千代田区丸の内１－１－１
(72)発明者　松本　浩紀
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号　三菱レイヨン株式会社内

Ｆターム(参考)　4J011 AA04 AA05 AB02 BA01 BB04 DA02 DB13 FA02 FA03 FA05 FB05 NB06 NC07
4J100 AL03P AL03Q CA03 DA01 DA05 DA42 DA47 JA28 JA32 JA43 JA57 JA67

(54)【発明の名称】アクリル樹脂、成形体、導光体及びアクリル樹脂の製造方法

(57)【要約】
【課題】成形性、機械特性、耐熱性に優れるアクリル樹脂を提供する。生産性に優れるアクリル樹脂の製造方法を提供する。
【解決手段】質量平均分子量が、３００００～７００００であり、分子量分布が、２．０～４．０であり、スパイラル流動長が、６５ｍｍ以上である、アクリル樹脂。前記アクリル樹脂を含む成形体。前記アクリル樹脂を含む導光板。前記アクリル樹脂を、連続塊状重合により得る、アクリル樹脂の製造方法。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
質量平均分子量が、３００００～７００００であり、
分子量分布が、２．０～４．０であり、
スパイラル流動長が、６５ｍｍ以上である、アクリル樹脂。
【請求項２】
質量平均分子量が、６００００未満である、請求項１に記載のアクリル樹脂。
【請求項３】
メチルメタクリレート由来の繰り返し単位を９０質量％～９９質量％含み、
アルキルアクリレート由来の繰り返し単位を１質量％～１０質量％含む、請求項１又は２に記載のアクリル樹脂。
【請求項４】
メチルメタクリレート由来の繰り返し単位を９２質量％～９７質量％含み、
アルキルアクリレート由来の繰り返し単位を３質量％～８質量％含む、請求項１～３のいずれかに記載のアクリル樹脂。
【請求項５】
スパイラル流動長が、７０ｍｍ以上である、請求項１～４のいずれかに記載のアクリル樹脂。
【請求項６】
メルトフローレートが、２５ｇ／１０分以上である、請求項１～５のいずれかに記載のアクリル樹脂。
【請求項７】
請求項１～６のいずれかに記載のアクリル樹脂を含む成形体。
【請求項８】
曲げ強度が、８０ＭＰａ以上である、請求項７に記載の成形体。
【請求項９】
荷重たわみ温度が、９０℃以上である、請求項７に記載の成形体。
【請求項１０】
請求項１～６のいずれかに記載のアクリル樹脂を含む導光板。
【請求項１１】
請求項１～６のいずれかに記載のアクリル樹脂を、連続塊状重合により得る、アクリル樹脂の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、アクリル樹脂、成形体、導光体及びアクリル樹脂の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリメチルメタクリレートに代表されるアクリル樹脂は、優れた透明性や耐候性から、光学材料、車両用部品、照明用材料、建築用材料等、様々な分野で幅広く用いられている。
近年、アクリル樹脂の成形体の大型化や細密化に伴い、より優れた成形性（流動性）が求められている。
【０００３】
アクリル樹脂の成形性を改善する方法として、例えば、特許文献１には、高分子量体と低分子量体を含むアクリル樹脂が提案されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】国際公開２０１１／０４９２０３号パンフレット

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、特許文献１で提案されているアクリル樹脂は、質量平均分子量が大きいため、機械特性に優れるものの、成形性（流動性）が十分でない。また、特許文献１で提案されているアクリル樹脂は、樹脂ビーズを得る工程と樹脂ペレットを得る工程とが別であるため、生産性に劣る。
【０００６】
そこで、本発明の目的は、成形性、機械特性、耐熱性に優れるアクリル樹脂を提供することにある。また、本発明の目的は、生産性に優れるアクリル樹脂の製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明は、質量平均分子量が、３００００～７００００であり、分子量分布が、２．０～４．０であり、スパイラル流動長が、６５ｍｍ以上である、アクリル樹脂に関する。
【０００８】
また、本発明は、前記アクリル樹脂を含む成形体に関する。
また、本発明は、前記アクリル樹脂を含む導光体に関する。
更に、本発明は、前記アクリル樹脂を、連続塊状重合により得る、アクリル樹脂の製造方法に関する。
【発明の効果】
【０００９】
本発明のアクリル樹脂は、成形性、機械特性、耐熱性に優れる
本発明のアクリル樹脂の製造方法は、生産性に優れ、得られるアクリル樹脂は、成形性、機械特性、耐熱性に優れる。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
本発明のアクリル樹脂は、質量平均分子量が、３００００～７００００であり、分子量分布が、２．０～４．０である。
本明細書において、質量平均分子量、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により得られた値とする。
【００１１】
ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定は、分析対象のアクリル樹脂の分子が十分に溶媒和する濃度の分析対象のアクリル樹脂溶液を調整し、アクリル樹脂が溶解する溶媒を溶離液として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフに導入し、得られた溶出曲線（ゲルパーミエーションクロマトグラム）と分子量標準ポリマーを用いて作成した較正曲線とを用いて相対分子量を算出することによって行う。
用いるゲルパーミエーションカラムは、想定されるアクリル樹脂の分子量に対して十分に余裕のある排除限界を有するカラムとする。
較正曲線は、用いるゲルパーミエーションカラムの排除限界以下から、想定されるアクリル樹脂の分子量に対して十分に低分子量領域まで、を含む形で作成できるように選択した分子量既知の分子量マーカー標準ポリマーを用い、分析対象のアクリル樹脂溶液と同濃度に調整した溶液を、分析対象のアクリル樹脂を分析した同条件のゲルパーミエーションクロマトグラフに導入し、得られた各分子量マーカー標準ポリマーのピークトップのリテンションタイムを用いて作成する。
【００１２】
溶出曲線と校正曲線を用いて、質量平均分子量、分子量分布を算出する。
溶出曲線、校正曲線において、溶出時間ｔｉにおける値を以下とする。
Ｍｔｉ：溶出時間ｔｉにおける校正曲線より求められる分子量
Ｈｔｉ：溶出時間ｔｉにおける溶出曲線の強度

このとき、質量平均分子量Ｍｗ、数平均分子量Ｍｎ、分子量分布は、以下の数式（１）～（３）により算出する。

【００１３】

【数１】

$$Mw=\frac{\Sigma(Hti\times Mti)}{\Sigma(Hti)} \qquad (1)$$

【００１４】

【数２】

$$Mn=\frac{\Sigma(Hti)}{\Sigma(Hti/Mti)} \qquad (2)$$

【００１５】

【数３】

$$分子量分布=\frac{Mw}{Mn} \qquad (3)$$

【００１６】

アクリル樹脂の質量平均分子量は、３０，０００～７０，０００であり、４０，０００～６０，０００が好ましく、５０，０００以上６０，０００未満がより好ましい。アクリル樹脂の質量平均分子量が３０，０００以上であると、アクリル樹脂の機械特性に優れる。また、アクリル樹脂の質量平均分子量が７０，０００以下であると、アクリル樹脂の成形性に優れる。

【００１７】

アクリル樹脂の分子量分布は、２．０～４．０であり、２．２～３．８が好ましく、２．４～３．６がより好ましい。アクリル樹脂の分子量分布が２．０以上であると、アクリル樹脂の成形性に優れる。また、アクリル樹脂の分子量分布が４．０以下であると、高流動の低分子と低流動の高分子の混在を抑制することができ、アクリル樹脂の流動安定性に優れる。

【００１８】

アクリル樹脂中のメチルメタクリレート由来の繰り返し単位の含有率は、アクリル樹脂１００質量％中、９０質量％～９９質量％が好ましく、９２質量％～９７質量％がより好ましい。アクリル樹脂中のメチルメタクリレート由来の繰り返し単位の含有率が９０質量％以上であると、アクリル樹脂の機械特性や耐熱性に優れる。また、アクリル樹脂中のメチルメタクリレート由来の繰り返し単位の含有率が９９質量％以下であると、アクリル樹脂の熱安定性に優れる。

【００１９】

アクリル樹脂中のアルキルアクリレート由来の繰り返し単位の含有率は、アクリル樹脂１００質量％中、１質量％～１０質量％が好ましく、３質量％～８質量％がより好ましい。アクリル樹脂中のアルキルアクリレート由来の繰り返し単位の含有率が１質量％以上であると、アクリル樹脂の熱安定性に優れる。また、アクリル樹脂中のアルキルアクリレート由来の繰り返し単位の含有率が８質量％以下であると、アクリル樹脂の機械特性や耐熱性に優れる。

【００２０】

本明細書において、アクリル樹脂の組成は、分析対象のアクリル樹脂が十分に解重合する温度において熱分解して得られた熱分解生成物をガスクロマトグラフに導入し、得られたガスクロマトグラムより算出されたメチルメタクリレートとアルキルアクリレート由来のピーク面積値を用いて、後述する標準アクリル樹脂より得られた検量線を用いて算出した値とする。

検量線は、標準物質として分析対象のアクリル樹脂と同一の製造方法で製造された定量

対象のアルキルアクリレートを既知量含む標準アクリル樹脂を用いた。この標準アクリル樹脂を分析対象のアクリル樹脂と同一条件で熱分解し得られたガスクロマトグラムより算出する。

【００２１】

アルキルアクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－プロピルアクリレート、ｉｓｏ－プロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、ｉｓｏ－ブチルアクリレート、ｓｅｃ－ブチルアクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ｎ－オクチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。これらのアルキルアクリレートは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらのアルキルアクリレートの中でも、製造コストを抑制することができることから、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が好ましく、メチルアクリレート、エチルアクリレートがより好ましく、メチルアクリレートが更に好ましい。

【００２２】

アクリル樹脂は、アクリル樹脂本来の性能を損なわない範囲で、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位、アルキルアクリレート由来の繰り返し単位以外にも、他の単量体由来の繰り返し単位を含んでもよい。

【００２３】

アクリル樹脂中の他の単量体由来の繰り返し単位の含有率は、アクリル樹脂本来の性能を損なわないことから、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましく、１質量％以下が更に好ましい。

【００２４】

他の単量体としては、例えば、エチルメタクリレート、ｎ－プロピルメタクリレート、ｉｓｏ－プロピルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｉｓｏ－ブチルメタクリレート、ｓｅｃ－ブチルメタクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレート、ｎ－ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ｎ－オクチルメタアクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、フェニル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート化合物；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリロニトリル；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド化合物；スチレン、α－メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル化合物；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン等のオレフィン化合物等が挙げられる。これらの他の単量体は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本明細書において、（メタ）アクリレートとは、メタクリレート、アクリレート又はその両者を言う。

【００２５】

アクリル樹脂は、メチルメタクリレート、アルキルアクリレート、必要に応じて、他の単量体を重合して得られる。

重合方法としては、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等が挙げられる。これらの重合方法の中でも、乳化剤が不要で、アクリル樹脂の光学特性に優れることから、塊状重合、溶液重合、懸濁重合が好ましく、塊状重合がより好ましく、生産性に優れ、異物の混入を抑制することができることから、連続塊状重合が更に好ましい。

【００２６】

重合開始剤としては、例えば、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシラウレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイ

ソプロピルモノカーボネート、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシアセテート、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシ２－エチルヘキサネート、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、ジ－ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン等の有機過酸化物；２－（カルバモイルアゾ）－イソブチロニトリル、１，１’－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボニトリル）、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、ジメチル２，２’－アゾビスイソブチレート、２、２’－アゾビス（２，４，４－トリメチルペンタン）、２、２’－アゾビス（２－メチルプロパン）等のアゾ化合物等が挙げられる。これらの重合開始剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの重合開始剤の中でも、製造コストを抑制することができることから、有機過酸化物が好ましく、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサネート、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイドがより好ましい。

【００２７】

重合開始剤の使用量は、所望の質量平均分子量が得られることから、全単量体１００質量部に対して、０．００１質量部～１質量部が好ましく、０．００５質量部～０．１質量部がより好ましい。重合開始剤の使用量が０．００１質量部以上であると、単量体の重合率に優れる。また、重合開始剤の使用量が１質量部以下であると、製造コストを抑制することができる。

【００２８】

連鎖移動剤としては、例えば、メルカプタン化合物等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの連鎖移動剤の中でも、製造コストを抑制することができることから、メルカプタン化合物が好ましい。

【００２９】

メルカプタン化合物としては、例えば、ｎ－ブチル、ｉｓｏ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－オクチル、ｎ－ドデシル、ｓｅｃ－ドデシル等のアルキル基又は置換アルキル基を有する第１級、第２級、第３級メルカプタン；フェニルメルカプタン、チオクレゾール、４－ｔｅｒｔ－ブチル－ｏ－チオクレゾール等の芳香族メルカプタン；チオグリコール酸とそのエステル；エチレンチオグリコール等の炭素数２～１８のメルカプタン等が挙げられる。これらのメルカプタン化合物は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらのメルカプタン化合物の中でも、製造コストを抑制することができることから、ｎ－ブチルメルカプタン、ｔｅｒｔ－ブチルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタンが好ましく、ｎ－ブチルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタンがより好ましい。

【００３０】

連鎖移動剤の使用量は、所望の質量平均分子量が得られることから、全単量体１００質量部に対して、０．０１質量部～２質量部が好ましく、０．０５質量部～１質量部がより好ましい。連鎖移動剤の使用量が０．０１質量部以上であると、単量体の重合安定性に優れる。また、連鎖移動剤の使用量が２質量部以下であると、製造コストを抑制することができる。

【００３１】

アクリル樹脂の分子量分布を２．０～４．０にするためには、例えば、以下の製造方法等が挙げられる。

製造方法１：一部の単量体を重合し、その後、重合開始剤や連鎖移動剤等の重合助剤を追加し、残りの単量体を重合する方法。

製造方法２：単量体を重合し、その後、更に単量体を追加し重合する方法。

製造方法３：分子量の異なる２種類の重合体を個別に製造しておき、ブレンドする方法

。
これらの製造方法の中でも、生産性に優れることから、製造方法１、製造方法２、製造方法３が好ましく、製造方法１、製造方法３がより好ましく、異物の混入を抑制することができ、特に生産性に優れることから、製造方法１が更に好ましい。
【００３２】
製造方法１は、一部の単量体を重合し、その後、重合開始剤や連鎖移動剤等の重合助剤を追加し、残りの単量体を重合する方法である。
製造方法１における重合方法は、異物の混入を抑制することができ、生産性に優れることから、塊状重合、溶液重合が好ましく、塊状重合がより好ましく、連続塊状重合が更に好ましい。
【００３３】
以下、製造方法１を連続塊状重合で行う方法の一例を説明する。
連続塊状重合の装置としては、公知の連続塊状重合の装置を用いることができるが、生産性に優れることから、完全混合型反応器とプラグフロー型反応器との間に重合開始剤や連鎖移動剤等の重合助剤等を供給するための装置が付設された、完全混合型反応器とプラグフロー型反応器が直列に連結された装置が好ましい。
【００３４】
連続塊状重合の具体的な方法としては、例えば、以下の工程Ａ～工程Ｄを連続的に行う方法等が挙げられ、異物の混入を抑制することができ、生産性に優れることから、工程Ａ～工程Ｄを連続的に行う方法が好ましい。
工程Ａ：完全混合型反応器に、メチルメタクリレート、アルキルアクリレート、必要に応じて、他の単量体、重合開始剤や連鎖移動剤等の重合助剤を供給し、一部の単量体を重合（１段目の重合）する。
工程Ｂ：重合開始剤や連鎖移動剤等の重合助剤等を供給するための装置にて、重合開始剤や連鎖移動剤等の重合助剤を追加供給する。
工程Ｃ：プラグフロー型反応器にて、残りの単量体を重合（２段目の重合）する。
工程Ｄ：未反応単量体等を揮発させ、アクリル樹脂を得る。
【００３５】
工程Ａにおける１段目の重合の重合率は、３５％～５０％が好ましく、４０％～４５％がより好ましい。工程Ａにおける１段目の重合の重合率が３５％以上であると、重合安定性に優れる。また、工程Ａにおける１段目の重合の重合率が５０％以下であると、生産性に優れる。
【００３６】
工程Ｂにおける重合開始剤や連鎖移動剤等の重合助剤等を供給するための装置としては、例えば、スタティックミキサ、小型押出成形機等が挙げられる。これらの装置は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、これらの装置は、追加供給する重合助剤等の種類に応じて、２つ以上並列させてもよい。これらの装置の中でも、生産性に優れることから、スタティックミキサが好ましい。
【００３７】
工程Ｃにおける２段目の重合の重合率は、５０％～８０％が好ましく、６５％～７５％がより好ましい。工程Ｃにおける２段目の重合の重合率が５０％以上であると、未反応の単量体が少なく、生産性に優れる。また、工程Ｃにおける２段目の重合の重合率が８０％以下であると、得られる重合体組成物（単量体と重合体とを含む混合物）の流動性が高く、生産性に優れる。
【００３８】
工程Ｄにおける未反応単量体等を揮発させる装置としては、例えば、ベント付きの押出成形機、薄膜脱揮装置等が挙げられる。これらの装置の中でも、生産性に優れることから、ベント付きの押出成形機が好ましく、複数のベント付きの押出成形機がより好ましい。
【００３９】
製造方法２は、単量体を重合し、その後、更に単量体を追加し重合する方法である。

製造方法２における重合方法は、単量体の追加がしやすいことから、懸濁重合、乳化重合が好ましく、懸濁重合がより好ましい。

【００４０】

製造方法３は、分子量の異なる２種類の重合体を個別に製造しておき、ブレンドする方法である。

製造方法３における重合方法は、乳化剤が不要で、アクリル樹脂の光学特性に優れることから、塊状重合、溶液重合、懸濁重合が好ましく、塊状重合がより好ましい。

【００４１】

アクリル樹脂のスパイラル流動長は、アクリル樹脂の成形性に優れることから、６５ｍｍ以上であり、６７ｍｍ以上が好ましく、７０ｍｍ以上がより好ましい。

本明細書において、アクリル樹脂のスパイラル流動長は、測定用金型の深さ０．５ｍｍ、樹脂温度２５０℃の条件で、射出成形機を用いて測定した値とする。

【００４２】

アクリル樹脂のメルトフローレートは、アクリル樹脂の成形性に優れることから、２５ｇ／１０分以上が好ましく、２８ｇ／１０分以上がより好ましい。

本明細書において、アクリル樹脂のメルトフローレートは、温度２３０℃、荷重３．８ｋｇの条件で測定した値とする。

【００４３】

アクリル樹脂は、必要に応じて、添加剤を含んでもよい。

添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料等の着色剤等が挙げられる。これらの他の添加剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００４４】

本発明の成形体は、本発明のアクリル樹脂を成形して得られる。

成形体を得るための成形方法としては、例えば、射出成形、押出成形、加圧成形等が挙げられる。また、得られた成形体を、更に圧空成形や真空成形等の二次成形してもよい。

成形温度、成形圧力等の成形条件は、適宜設定すればよい。

【００４５】

成形体の曲げ強度は、機械特性に優れることから、８０ＭＰａ以上が好ましく、１００ＭＰａ以上がより好ましい。

本明細書において、成形体の曲げ強度は、ＩＳＯ１７８に準拠し、厚さ４ｍｍで測定した値とする。

【００４６】

成形体の荷重たわみ温度は、耐熱性に優れることから、８５℃以上が好ましく、９０℃以上がより好ましい。

本明細書において、成形体の荷重たわみ温度は、ＩＳＯ７５－２に準拠し、荷重１．８ＭＰａで測定した値とする。

【００４７】

本発明の成形体は、機械特性、耐熱性に優れることから、光学材料、車両用部品、照明用材料、建築用材料等に用いることができ、特に、光学材料の中でも導光板に好適である。

【実施例】

【００４８】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００４９】

（組成分析）

実施例・比較例で得られたアクリル樹脂の組成分析について、以下の装置、条件にて実施し、アクリル樹脂中の単量体由来の繰り返し単位の種類とその含有率について確認した。

熱分解装置　　：ＰＹ－２０２０Ｄ（ダブルショット・パイロライザー、フロ

ンティア・ラボ（株）製）
熱分解炉温度　：５００℃
カラム注入口温度　：２３０℃
カラム　：ＨＰ－ＷＡＸ（キャピラリーカラム、Ａｇｉｌｅｎｔ社製）
３０ｍ×０．３５ｍｍ（φ）×０．２５μｍ
カラム温度条件　：５０℃で５分保持後、昇温速度１０℃／分で２００℃まで昇温して１０分保持
ガスクロマトグラフ　：Ａｇｉｌｅｎｔ　ＨＰ６８９０（Ａｇｉｌｅｎｔ社製）
キャリアー　：ヘリウム
流速　：２ｍｌ／分
注入法　：スプリット（スプリット比１／２０）
検出器　：ＦＩＤ（フレームイオン電導度検出器）

【００５０】

（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定は、以下の装置、条件にて実施した。
測定装置　：ＨＰＬＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー（株）製）
分離カラム　：ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＳＵＰＥＲ　ＨＭ－Ｈ（東ソー（株）製）
６．０ｍｍφ×１５０ｍｍ、２本直列接続
排除限界分子量４００，０００，０００
ガードカラム：ＴＳＫ－ＧＵＡＲＤＣＯＬＵＭＮ　ＳＵＰＥＲ　Ｈ－Ｈ（東ソー（株）製）
４．６ｍｍφ×３５ｍｍ
検出器　：示差屈折計
測定温度　：４０℃
溶媒　：テトラヒドロフラン
溶媒流速　：０．６ｍｌ／分
サンプル濃度：０．２４％（テトラヒドロフラン２５ｍｌにサンプル０．０６ｇを溶解）
注入量　：１０μｌ
内部標準　：２－２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）
分子量３４０．５

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定に先立ち、ＴＳＫ　ＳＴＡＮＤＡＲＤ　ＰＯＬＹＳＴＹＲＥＮＥ（東ソー（株）製）を用いて、上記の装置、条件にて検量線を作成した。

【００５１】

（スパイラル流動長の測定）

スパイラル流動長の測定は、断面積一定のスパイラル状のキャビティを樹脂が流れた距離によって、相対的流動性を判定するための測定である。

実施例・比較例で得られたアクリル樹脂を、以下の条件にて金型表面に射出した。
射出成形機：ＩＳ８０ＦＰＡ３－２Ａ（東芝機械（株）製）
測定用金型：金型の表面に、深さ０．５ｍｍ、幅１５ｍｍの溝を、表面の中心部からスパイラル状に掘り込んだ金型
射出成形条件
樹脂温度：２５０℃
金型温度：６０℃
射出速度：最大
射出圧力：６９ＭＰａ
射出時間：２０秒

射出終了３０秒後にスパイラル状のメタクリル系樹脂の成形体を取り出し、スパイラル部分の長さ（ｍｍ）を測定した。

【００５２】
（メルトフローレート測定）
実施例・比較例で得られたアクリル樹脂を、メルトインデクサー（機種名「メルトインデクサーＬ２４４」、（株）テクノ・セブン製）に供給し、アクリル樹脂のメルトフローレート（ｇ／１０分）を測定した。温度２３０℃、荷重３．８ｋｇの条件で試験を行い、試験切り取り間隔は、共重合体の流動性に応じ１０秒～１２０秒とした。各アクリル樹脂５回試験を行い、その平均値をメルトフローレートとした。
【００５３】
（曲げ強度測定）
実施例・比較例で得られたアクリル樹脂の曲げ強度（ＭＰａ）について、ＩＳＯ１７８に準拠し、試験片厚さ４ｍｍで測定した。
【００５４】
（荷重たわみ温度測定）
実施例・比較例で得られたアクリル樹脂の荷重たわみ温度（℃）について、ＩＳＯ７５－２（荷重１．８ＭＰａ）に準拠して測定した。
【００５５】
［実施例１］
単量体として、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）９２．４質量部とメチルアクリレート（ＭＡ）７．６質量部、連鎖移動剤１として、ｎ－オクチルメルカプタン０．３３５質量部、重合開始剤１として、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート０．００８質量部を、重合温度１３５℃に制御された完全混合型反応器に攪拌混合しながら連続的に供給し、重合体組成物（単量体と重合体とを含む混合物）をギアポンプで連続的に抜き出しながら重合を行った。反応域での反応液の滞在量を６０ｋｇとし、平均滞在時間を２時間とし、重合を実施した。
【００５６】
次いで、前記完全混合型反応器に直列に連結された連鎖移動剤混合用スタティックミキサ（商品名「ＳＭＸスルーザミキサ」、住友重機械工業（株）製、直径２７．２ｍｍ、長さ６５０ｍｍ）に、抜き出した重合体組成物を供給した。更に、連鎖移動剤混合用スタティックミキサにおいて、連鎖移動剤２として、ｎ－オクチルメルカプタン０．３３０質量部を供給し、重合体組成物と混合（混合物Ａ）した。
【００５７】
その後、前記連鎖移動剤混合用スタティックミキサに連結した重合開始剤混合用スタティックミキサ（商品名「ＳＭＸスルーザミキサ」、住友重機械工業（株）製、直径２７．２ｍｍ、長さ６５０ｍｍ）に、前記混合物を供給した。更に、重合開始剤混合用スタティックミキサにおいて、重合開始剤２として、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート０．００２質量部、重合開始剤３として、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド０．００２質量部をメチルメタクリレートで１００倍に希釈し、前記混合物Ａと混合（混合物Ｂ）した。
【００５８】
その後、前記重合開始剤混合用スタティックミキサに連結したプラグフロー型反応器（商品名「ＳＭＸスルーザミキサ」、住友重機械工業（株）製、直径６５．９ｍｍ、長さ５０００ｍｍ）に、前記重合開始剤混合用スタティックミキサを通過した混合物Ｂを供給して重合を実施した。プラグフロー型反応器出口温度は、１９０℃となるように、プラグフロー型反応器のジャケット温度を調節した。得られた重合体（未反応の単量体を含む）を押出成形機にて脱揮し、アクリル樹脂を得た。
得られたアクリル樹脂の評価結果を、表１に示す。
【００５９】
［実施例２］
重合開始剤２を０．００３質量部、重合開始剤３を０．００３６質量部と変更した以外は、実施例１と同様に操作を行い、アクリル樹脂を得た。

得られたアクリル樹脂の評価結果を、表１に示す。

【００６０】

［比較例１］

ＭＭＡを９３．７質量部、ＭＡを６．３質量部、連鎖移動剤１を０．４３質量部、連鎖移動剤２を添加なしに変更した以外は、実施例１と同様に操作を行い、アクリル樹脂を得た。

得られたアクリル樹脂の評価結果を、表１に示す。

【００６１】

［比較例２］

ＭＭＡを９３．７質量部、ＭＡを６．３質量部、連鎖移動剤１を０．３８５質量部、連鎖移動剤２を添加なしに変更した以外は、実施例１と同様に操作を行い、アクリル樹脂を得た。

得られたアクリル樹脂の評価結果を、表１に示す。

【００６２】

【表１】

	組成		質量平均分子量 Mw	分子量分布	スパイラル流動長（mm）	メルトフローレート（g／10分）	曲げ強度（MPa）	荷重たわみ温度（℃）
	MMA（質量%）	MA（質量%）						
実施例1	93.7	6.3	59000	2.46	70	25	108	92
実施例2	93.7	6.3	58000	2.58	73	30	84	92
比較例1	94.7	5.3	53000	1.87	65	25	93	93
比較例2	94.7	5.3	56000	1.75	62	20	115	94

【００６３】

実施例１～２で得られた本発明のアクリル樹脂は、成形性、機械特性、耐熱性に優れた。

一方、比較例１で得られた分子量分布の小さいアクリル樹脂は、成形性に劣った。