

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年3月20日 (20.03.2008)

PCT

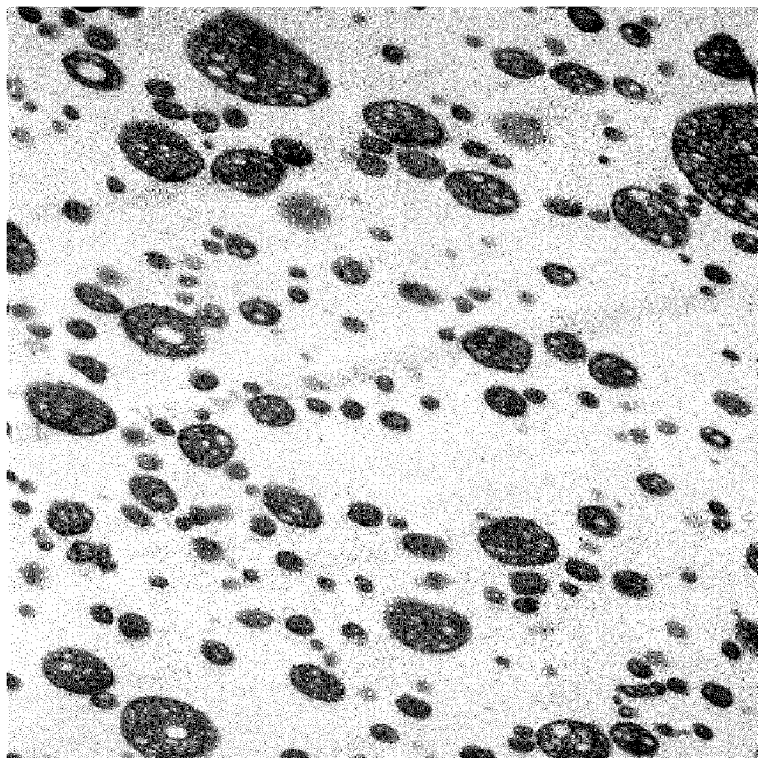
(10) 国際公開番号
WO 2008/032732 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/12 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/067718
- (22) 国際出願日: 2007年9月12日 (12.09.2007)
- (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2006-250966 2006年9月15日 (15.09.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小澤 宙 (OZAWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 大竹 富明 (OTAKE, Tomiaki) [JP/JP]; 〒1008115 東京都千代田区大手町一丁目1番3号 株式会社クラレ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 菊間 忠之 (KIKUMA, Tadayuki); 〒1080073 東京都港区三田二丁目14番5号 フロイントウ三田708 菊間特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[続葉有]

(54) Title: METHACRYLIC RESIN COMPOSITION, RESIN MODIFIER, AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: メタクリル樹脂組成物及び樹脂改質剤並びに成形体



8063.tif
Print Mag: 17100x @ 7.1in

2 microns
HV=100kV
Direct Mag: 10000x
AMT Camera System

(57) Abstract: Disclosed is a methacrylic resin composition wherein a star block copolymer (B) is dispersed, in the form of particles, in a matrix (A) composed of a methacrylic resin containing not less than 50% by mass of a methyl methacrylate unit. The methacrylic resin composition is obtained by bulk polymerizing or solution polymerizing 100 parts by mass of a monomer mixture (A') composed of 50-100% by mass of methyl methacrylate and 0-50% by mass of another vinyl monomer copolymerizable with methyl methacrylate until the polymerization conversion rate of the monomer is 70% by mass or more in the presence of 1-80 parts by mass of a star block copolymer (B) having a polymer block (a) composed of an alkyl (meth)acrylate ester unit and a polymer block (b) composed of a conjugated diene compound unit.

(57) 要約: (メタ) アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体ブロック (a) と共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック (b) とを有する星型ブロック重合体 (B) 1~80質量部の存在下に、メタクリル酸メチル50~100質量%、及びメタクリル酸

メチルと共重合可能な他のビニル系単量体0~50質量%からなる単量体混合物 (A') 100質量部を、単量体の重合転化率70質量%以上になるまで塊

[続葉有]

WO 2008/032732 A1



GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

メタクリル樹脂組成物及び樹脂改質剤並びに成形体

技術分野

[0001] 本発明は、耐候性、耐衝撃性、および外観に優れた成形体を得ることができるメタクリル樹脂組成物に関する。

本発明は、メタクリル系樹脂成形体の耐候性、耐衝撃性、透明性および外観を向上させることができる樹脂改質剤に関する。

背景技術

[0002] ポリメタクリル酸メチルに代表されるメタクリル系樹脂の成形体は、透明性と耐候性に優れ、美しい外観を有する。このような点から、メタクリル系樹脂成形体は、例えば、看板部品、ディスプレイ部品、照明部品、インテリア部品、建築用部品、輸送機器関係部品、電子機器部品、医療関係部品、光学関係部品、交通関係部品等に用いられている。ところが、メタクリル系樹脂は、耐衝撃性が低いという欠点を有し、さらに広く用途展開することが制限されている。

[0003] メタクリル系樹脂の耐衝撃性を改良する方法として、様々な方法が提案されている。例えば、特許文献1に、乳化重合法によって製造した多層構造アクリルゴムをメタクリル系樹脂にブレンドする方法が挙げられている。この方法は現在最も広く工業的に実施されている。この多層構造アクリルゴムは、3層あるいはそれ以上の層からなり、メタクリル酸メチルを主成分とする硬質層とアクリル酸n-ブチルなどのアクリル酸エステルを主成分とする軟質層とが、実質的に交互に重なった球状構造を有している。しかしながら、この方法によるメタクリル系樹脂の耐衝撃性の改善効果は十分なものとは言えない。また、多層構造アクリルゴムをメタクリル系樹脂にブレンドする際に、多層構造アクリルゴム同士が凝集して、塊(ゲルコロニー)を生じることがあり、この塊に起因して成形体にブツ(フィッシュアイ)が発生し、成形体の外観が損なわれることがあった。

特許文献1:特公昭59-36645号公報

[0004] 特許文献2には、ブタジエン-アクリル酸ブチル共重合体からなるゴム状物質の存

在下でメタクリル酸メチルを主成分とする単量体を重合する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、該ゴム状物質の分散不良に起因して生ずる、成形体の外観不良などが依然として残されている。

特許文献2:特公昭45-26111号公報

- [0005] 特許文献3には、部分水添共役ジエン重合体の存在下でメタクリル酸メチルを主成分とする単量体を重合する方法が開示されている。しかしながら、該方法で用いる部分水添共役ジエン重合体はメタクリル酸メチルに溶解しないため、他の溶媒に溶解させることが必要になり、製造プロセスが複雑になる。さらに、該方法は、相反転による粒子化、特に粒子サイズの制御が困難な場合がある。

特許文献3:国際公開WO 96/032440号公報

- [0006] 特許文献4には、特許文献3の部分水添共役ジエン重合体の代わりに、変性ブロック共重合体を用いた方法が開示されている。該方法で用いる変性ブロック共重合体は(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位と芳香族ビニル単量体単位とからなる共重合体である。しかしながら、特許文献4に記載の方法は、相反転による粒子径制御は容易であるが、得られる成形体の耐衝撃性が十分でないという問題を有していた。

特許文献4:特開2000-313786号公報

- [0007] 特許文献5には、(a)成分:アクリル酸エステル系重合体又はメタクリル酸エステル系重合体1質量部以上50質量部以下と、(b)成分:同一分子内に、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体の共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したエポキシ変性ブロック重合体50質量部以上99質量部以下とを含んでなる重合体組成物が開示されている。特許文献5の重合体組成物は、メタクリル系樹脂とゴム系重合体との相溶性が改善されているものの、耐衝撃性においては未だ十分でない。

特許文献5:特開平07-207110号公報

- [0008] 特許文献6には、ポリメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体50~99質量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体0~50質量%、およびポリメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体とポリ酢酸ビニル

および／またはエチレン-酢酸ビニル共重合体とからなるグラフト共重合体、および／またはポリメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体とポリ酢酸ビニルまたはエチレン-酢酸ビニル共重合体とからなるブロック共重合体0.5～50質量%よりなり、鑄型重合してなるメタクリル樹脂組成物が開示されている。ところが、特許文献6のメタクリル樹脂組成物は、透明性が低く、耐衝撃性においても未だ十分でない。

特許文献6:特開平06-345933号公報

[0009] 特許文献7には、ビニル結合に富む共役ジエン重合体成分とアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル重合体成分とからなるブロック共重合体にメタクリル酸メチルをその重合条件下で反応させることを特徴とする耐衝撃性および加工性の良好なメタクリル樹脂成形材料の製造方法が開示されている。この方法で得られた成形材料は、これを成形するためにラボプラストミル等で混練すると、モルフォロジーが崩れ、耐衝撃性が低下するものであった。

特許文献7:特開昭49-45148号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、耐候性、耐衝撃性、および外観に優れた成形体を得ることができるメタクリル樹脂組成物を提供すること、メタクリル系樹脂成形体の耐候性、耐衝撃性、透明性および外観を向上させることができる樹脂改質剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために種々の検討を行った。その結果、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体ブロックと共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックとを有する星型ブロック共重合体(B)を、メタクリル系樹脂からなるマトリックス中に分散させることにより、著しく耐衝撃性能が向上したメタクリル樹脂組成物が得られることを見出した。

[0012] さらに、本発明者らは、特定のアクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体ブロックと特定の共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロックとを有する星型ブロック共重合体からなる樹脂改質剤によって、メタクリル系樹脂成形体の耐候性、耐衝撃

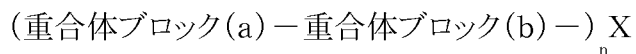
性、透明性および外観を大幅に向上させることができることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいてさらに検討し完成させるに至ったものである。

[0013] すなわち、本発明は以下の態様を含むものである。

(1) メタクリル酸メチル単位を50質量%以上有するメタクリル系樹脂からなるマトリックス(A) 100質量部に、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体ブロック(a)と共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(b)とを有する星型ブロック共重合体(B) 1~80質量部が分散してなるメタクリル樹脂組成物。

[0014] (2) 星型ブロック共重合体(B)は、腕重合体ブロックから構成され、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により算出したポリスチレン換算の数平均分子量が、式：
〔星型ブロック共重合体の数平均分子量〕 $> 2 \times$ 〔腕重合体ブロックの数平均分子量〕
を満たす(1)に記載のメタクリル樹脂組成物。

(3) 星型ブロック共重合体(B)が、化学構造式：



(式中、Xはカップリング剤残基、nは2を超える数を表す。)で表されるものである(1)または(2)に記載のメタクリル樹脂組成物。

[0015] (4) 該メタクリル樹脂組成物において、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位が、好ましくはアクリル酸アルキルエステル単位であり、より好ましくはアクリル酸n-ブチル単位を含むものであり、又は/及び共役ジエン化合物単位が好ましくは1, 3-ブタジエン単位を含むものである。

(5) 該メタクリル樹脂組成物において、星型ブロック共重合体(B)が、好ましくはアクリル酸アルキルエステル単位からなりガラス転移温度が0°C以下である重合体ブロック(a) 45~75質量%と、共役ジエン化合物単位からなりガラス転移温度が0°C以下である重合体ブロック(b) 25~55質量%とを有し、屈折率1.48~1.50のものである。

[0016] (6) アクリル酸アルキルエステル単位からなりガラス転移温度が0°C以下である重合体ブロック(a) 45~75質量%と、共役ジエン化合物単位からなりガラス転移温度が0°C以下である重合体ブロック(b) 25~55質量%とを有する星型ブロック共重合体(B)からなり、かつ該星型ブロック共重合体(B)の屈折率が1.48~1.50である樹脂改質剤。

(7) 該樹脂改質剤において、アクリル酸アルキルエステル単位が好ましくはアクリル酸n-ブチル単位を含むものであり、又は/及び共役ジエン化合物単位が好ましくは1,3-ブタジエン単位を含むものである。

(8) 前記メタクリル樹脂組成物からなる成形体。

発明の効果

[0017] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、成形加工性に優れ、得られる成形体の外観が良好である。本発明のメタクリル樹脂組成物を成形することによって、耐候性、耐擦傷性、及び耐衝撃性に優れた成形体を得られる。本発明のメタクリル樹脂組成物は強い混練工程を経てもモルフォロジーが崩れず耐衝撃性が低下しない。

また、本発明の樹脂改質剤をメタクリル系樹脂に配合させると、耐候性、耐擦傷性、及び耐衝撃性に優れ、且つ透明性にも優れた成形体を得るためのメタクリル樹脂組成物を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1] 実施例1のメタクリル樹脂組成物からなる成形体を、ダイヤモンドナイフを用いて超薄切片を切り出し、四酸化オスミウムで染色したものを観察した透過型電子顕微鏡写真を示す図である。右下のマイクロバーは2 μ mを示す。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル系樹脂からなるマトリックス(A)に、後述する星型ブロック共重合体(B)が分散してなるものである。

[0020] (メタクリル系樹脂〔マトリックス(A)〕)

本発明に用いられるマトリックス(A)を構成するメタクリル系樹脂は、メタクリル酸メチル単位を50質量%以上有する樹脂である。メタクリル酸メチル単位は80質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのがより好ましい。

メタクリル酸メチル単位以外の単量体単位としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、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、スチレン、 α -メチルスチレン等の一分子中にアルケニル基を一個だけ有する非架橋性単量体等の単量体単位が挙げら

れる。

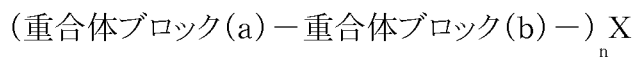
[0021] (星型ブロック共重合体(B))

本発明に用いられる星型ブロック共重合体(B)は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体ブロック(a)と共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(b)とを有する星型ブロック共重合体である。なお、前記の「(メタ)アクリル」とは、「メタクリル」と「アクリル」との総称を意味する。この星型ブロック共重合体(B)は、樹脂改質剤として用いられる。

星型ブロック共重合体は、複数の腕重合体ブロックが多官能性単量体や多官能性カップリング剤等に由来する基(カップリング剤残基)によって連結した共重合体を含むものである。

[0022] 星型ブロック共重合体(B)を構成する腕重合体ブロックは、重合体ブロック(a) (以下、単に(a)と表記することがある。)及び/又は重合体ブロック(b) (以下、単に(b)と表記することがある。)を有するものであれば、その結合態様によって制限されない。具体的には、(a)－(b)型のジブロック共重合体、(a)－(b)－(a)型のトリブロック共重合体、(b)－(a)－(b)型のトリブロック共重合体、(a)－(b)－(a)－(b)型のテトラブロック共重合体、(a)と(b)とがテトラブロック以上結合したマルチブロック共重合体などの、重合体ブロック(a)と重合体ブロック(b)とが組合わせられて有するものが好ましい。星型ブロック共重合体(B)を構成する複数の腕重合体ブロックは、同じ種類のブロック共重合体であってもよいし、異なる種類のブロック共重合体であってもよい。

特に本発明に好適な星型ブロック共重合体(B)は、化学構造式:



(式中、Xはカップリング剤残基、nは2を超える数を表す。)で表されるものである。

[0023] 本発明に好適な星型ブロック共重合体(B)は、GPCにより算出したポリスチレン換算の数平均分子量において、式:

[星型ブロック共重合体の数平均分子量] > 2 × [腕重合体ブロックの数平均分子量]

を満たすものである。

なお、[星型ブロック共重合体の数平均分子量]／[腕重合体ブロックの数平均分子量]の比は腕数と呼ばれることがある。

星型ブロック共重合体の数平均分子量が、腕重合体ブロックの数平均分子量の2倍を超える範囲にすることで、メタクリル系樹脂中に分散した星型ブロック共重合体(B)の粒子のせん断に対する機械的強度が高くなり、所望の耐衝撃性能を得ることができるようになる。なお、星型ブロック共重合体の数平均分子量が、腕重合体ブロックの数平均分子量の100倍より大きいものは合成が難しいので、工業的に好ましい星型ブロック共重合体(B)の数平均分子量は、腕重合体ブロックの数平均分子量の2倍より大きく且つ100倍以下であり、より好ましくは2.5～50倍であり、さらに好ましくは3～10倍である。

なお、本発明に用いる星型ブロック共重合体(B)には、カップリング剤残基によって連結していない腕重合体ブロックが含まれていてもよい。

[0024] 本発明に用いられる好適な星型ブロック共重合体(B)は、重合体ブロック(a)及び／又は重合体ブロック(b)のガラス転移温度が、好ましくは0°C以下、より好ましくは-10°C以下である。

[0025] 星型ブロック共重合体(B)を構成する重合体ブロック(a)は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位からなるものである。メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、ガラス転移温度(T_g)が0°C以下の重合体ブロック(a)を与える単量体が好ましく、アクリル酸n-ブチル及び／又はアクリル酸2-エチルヘキシルがより好ましく、アクリル酸n-ブチルが特に好ましい。

[0026] 星型ブロック共重合体(B)を構成する重合体ブロック(b)は、共役ジエン化合物単位からなるものである。共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等が挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、ガラス転移温度(T_g)が

0°C以下の重合体ブロック(b)を与える単量体が好ましく、汎用性、経済性、取り扱い性の点から1,3-ブタジエン及び/又はイソプレンがより好ましく、1,3-ブタジエンが特に好ましい。

- [0027] 共役ジエン化合物は、1,4-付加重合するものと、1,2-又は3,4-付加重合するものがある。共役ジエン化合物が1,4-付加重合すると分子主鎖中に炭素-炭素二重結合を有するようになる。共役ジエン化合物が1,2-又は3,4-付加重合すると分子主鎖に結合するビニル基(側鎖ビニル結合)を有するようになる。この分子主鎖中の炭素-炭素二重結合及び/又は分子主鎖に結合するビニル基は、グラフト反応や架橋反応の起点となる。共役ジエン化合物の1,2-又は3,4-付加重合の割合は反応系にエーテル類などの極性化合物を加えることにより増加させることができる。
- [0028] 重合体ブロック(b)は、前述の分子主鎖中の炭素-炭素二重結合及び/又は分子主鎖に結合するビニル基を部分的に水素添加したものであってもよい。本発明の効果を維持する観点から、重合体ブロック(b)の水素添加率は70mol%未満であることが好ましく、50mol%未満であることがさらに好ましい。水素添加の方法は、特に限定されず、例えば、特公平5-20442号公報に開示された方法によって達成される。
- [0029] 重合体ブロック(a)と重合体ブロック(b)との質量比は、特に制限されないが、重合体ブロック(a)と重合体ブロック(b)との合計を100質量%としたときに、重合体ブロック(a)は、通常45~75質量%、好ましくは50~70質量%である。重合体ブロック(b)は、通常25~55質量%、好ましくは30~50質量%である。
- [0030] 星型ブロック共重合体(B)は、その屈折率によって特に制限されないが、本発明のメタクリル樹脂組成物に透明性が要求される場合は、星型ブロック共重合体(B)の屈折率はマトリックス(A)の屈折率と一致していることが好ましい。具体的には、星型ブロック共重合体(B)の屈折率は、好ましくは1.48~1.50、より好ましくは1.485~1.495である。
- [0031] 本発明に使用する星型ブロック共重合体(B)の製造方法は、化学構造に関する本発明の要件を満足する星型ブロック共重合体(得られる限りにおいて特に限定され

ず、公知の手法に準じた方法を採用することができる。一般に、分子量分布の狭い星型ブロック共重合体を得る方法としては、構成単位である単量体をリビング重合する方法が採用される。このようなリビング重合の手法としては、例えば、有機希土類金属錯体を重合開始剤として用いて重合する方法、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として用い、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の鉍酸塩等の存在下でアニオン重合する方法、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として用い、有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合する方法、原子移動ラジカル重合(ATRP)法等が挙げられる。

[0032] 上記の製造方法のうち、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として用い、有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合する方法は、より分子量分布の狭い星型ブロック共重合体を製造でき、残存単量体が少なく、比較的緩和な温度条件下で実施可能であり、工業的生産における環境負荷(主に重合温度を制御するために必要な冷凍機の消費電力)が少ないという点で好ましい。

[0033] 上記のアニオン重合用の重合開始剤としては有機アルカリ金属化合物が通常用いられる。有機アルカリ金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-ペンチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、テトラメチレンジリチウム、ペンタメチレンジリチウム、ヘキサメチレンジリチウム等のアルキルリチウムおよびアルキルジリチウム;フェニルリチウム、*m*-トリルリチウム、*p*-トリルリチウム、キシリルリチウム、リチウムナフタレン等のアリールリチウムおよびアリールジリチウム;ベンジルリチウム、ジフェニルメチルリチウム、トリチルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、 α -メチルスチリルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムの反応により生成するジリチウム等のアラルキルリチウムおよびアラルキルジリチウム;リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド等のリチウムアミド;メトキシリチウム、エトキシリチウム、*n*-プロポキシリチウム、イソプロポキシリチウム、*n*-ブトキシリチウム、*sec*-ブトキシリチウム、*tert*-ブトキシリチウム、ペンチルオキシリチウム、ヘキシルオキシリチウム、ヘプチルオキシリチウム、オクチルオキシリチウム、フェノキシリチウム、4-メチルフェノキシリチウ

ム、ベンジルオキシリチウム、4-メチルベンジルオキシリチウム等のリチウムアルコキシドといった有機リチウム化合物が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0034] 上記のアニオン重合において用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、下記の一般式：



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよいアリールオキシ基またはN、N-二置換アミノ基を表すか、または R^1 が前記したいずれかの基を表し、 R^2 および R^3 は一緒になって置換基を有してもよいアリーレンジオキシ基を表す。)で表されるものが挙げられる。

[0035] 上記一般式で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリs-ブチルアルミニウム、トリt-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチル(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジメチル(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、ジエチル(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジエチル(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、ジイソブチル(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジイソブチル(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、ジ-n-オクチル(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジ-n-オクチル(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム等のジアルキルフェノキシアルミニウム、メチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、メチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、エチル[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、エチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、エチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、エチ

ル[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、
[0036] イソブチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチル[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、n-オクチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、n-オクチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、n-オクチル[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)]アルミニウム等のアルキルジフェノキシアルミニウム、メキシビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、メキシビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、メキシ[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、エトキシビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、エトキシビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、エトキシ[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、イソプロポキシビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、イソプロポキシビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、イソプロポキシ[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、tert-ブトキシビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、tert-ブトキシビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、tert-ブトキシ[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)]アルミニウム等のアルコキシジフェノキシアルミニウム、トリス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、トリス(2, 6-ジフェニルフェノキシ)アルミニウム等のトリフェノキシアルミニウム等を挙げることができる。

[0037] これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの有機アルミニウム化合物の中でも、イソブチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチル[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)]アルミニウムは、取り扱いが容易であり、比較的緩和な温度条件下で失活することなくアニオン重合反応を進行させることができる点で好ましい。

[0038] 上記アニオン重合の反応系内には、必要に応じて、ジメチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、12-クラウン-4等のエーテル類；トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン、ピリジン、2, 2'-ジピリジル等の含窒素化合物を、重合反応の安定のために、共存させることができる。

[0039] 本発明の星型ブロック共重合体(B)を得る方法としては、アニオン重合反応系内に多官能性単量体や多官能性カップリング剤などを少量添加して重合する方法が挙げられる。

多官能性単量体は、エチレン性不飽和基を2以上有する化合物であり、具体的には、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1, 3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼン、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートなどが挙げられる。

[0040] 多官能性カップリング剤は、反応性基を3以上有する化合物であり、具体的には、トリクロロメチルシラン、テトラクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、ビス(トリクロロシリル)エタン、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、テトラクロロゲルマニウムなどが挙げられる。

[0041] 本発明に用いる星型ブロック共重合体(B)全体の数平均分子量(Mn)は、得られるメタクリル樹脂組成物の耐衝撃性を向上させる観点から、5, 000~1, 000, 000であることが好ましく、10, 000~800, 000であることがより好ましく、10, 000~500, 000であることがさらに好ましい。

ここまで述べてきた星型ブロック共重合体(B)は、樹脂改質剤として有用であり、特にメタクリル系樹脂の改質剤として有用である。

[0042] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、星型ブロック共重合体(B)がマトリックス(A)中にドメインを形成して分散しているものである。

星型ブロック共重合体(B)の含有量は、メタクリル系樹脂から成るマトリックス(A)100質量部に対して、好ましくは1~80質量部、より好ましくは2~30質量部、特に好ましくは4~20質量部である。

[0043] ドメインの大きさ(ドメインの平均径)は特に限定されないが、好ましくは0.05~2.0 μm 、より好ましくは0.1~1.0 μm である。ドメインの平均径が小さいと耐衝撃性が低下傾向になり、ドメインの平均径が大きいと剛性が低下傾向になり、又透明性が低下傾向になる。なお、ドメインの構造及び平均径は、超薄切片法により切り出した切片の透過型電子顕微鏡写真によって確認することができる。図1は、本発明のメタクリル樹脂組成物の一例の透過型電子顕微鏡写真を示す図である。サラミ状のドメイン(分散相)がマトリックス中に分散していることがわかる。

[0044] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、その製法によって特に限定されず、例えば、マトリックス(A)を構成するメタクリル系樹脂に、星型ブロック共重合体(B)を添加し、単軸あるいは2軸の溶融押出機等において溶融混練することによっても得ることができるが、本発明においては、以下に述べる製造方法(インサイチュ法)によって得られるものが好ましい。

インサイチュ法とは、連続相(マトリックス)または分散相(ドメイン)になる物質を分散相または連続相となる物質の存在下で生成させ、直接に連続相と分散相とからなる組成物を形成する方法である。

[0045] 本発明では、分散相となる星型ブロック共重合体(B)の存在下で、連続相となるメタクリル系樹脂(A)を生成させる方法が好ましい。

より具体的には、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体ブロック(a)と共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(b)とを有する星型ブロック共重合体(B)1~80質量部の存在下に、メタクリル酸メチル50~100質量%、及びメタクリル酸メチルと共重合可能な他のビニル系単量体0~50質量%からなる単量体混合物(A')100質量部を重合する方法である。

[0046] 星型ブロック共重合体(B)がマトリックス(A)に分散したメタクリル樹脂組成物を得るためには、星型ブロック共重合体(B)を溶解した単量体混合物(A')溶液にせん断が加わるように攪拌して重合することが好ましい。星型ブロック共重合体(B)の単量体混合物(A')溶液にせん断を加えながら重合反応することによって、星型ブロック共重合体(B)と単量体混合物(A')の重合によって得られるメタクリル系樹脂(A)との相反転が生じ、メタクリル系樹脂(A)を溶解した単量体混合物(A')溶液相が連続相

(マトリックス)に、星型ブロック共重合体(B)を溶解した単量体混合物(A')溶液相が分散相(ドメイン)になる。なお、この相反転が生じる単量体の重合転化率は、星型ブロック共重合体(B)とマトリックス(A)との体積比、星型ブロック共重合体(B)の分子量、星型ブロック共重合体(B)とのグラフト体、更に、溶媒を加えた場合には、溶媒量や溶媒種によって調整することができる。

[0047] 重合法としては、重合初期から相反転が生じるまでは、塊状重合法または溶液重合法が好ましい。塊状重合法または溶液重合法で重合を行うと、重合初期では、星型ブロック共重合体(B)の単量体混合物(A')溶液の中でメタクリル系樹脂が生成する。塊状重合法または溶液重合法においては攪拌によるせん断力が星型ブロック共重合体(B)側により多く加わり、重合転化率の増加とともに相分離して生成してきたメタクリル系樹脂の単量体混合物(A')溶液相と星型ブロック共重合体(B)の単量体混合物(A')溶液相とが相反転し、メタクリル系樹脂の溶液相が連続相になり星型ブロック共重合体(B)の溶液相が分散相になる。塊状重合法または溶液重合法を行う装置としては、攪拌機付きの槽型反応器、攪拌機付きの筒型反応器、静的攪拌能力を有する筒型反応器等が挙げられる。これら装置は、1基以上であっても良く、また、異なる反応器2基以上の組合せでもよい。また、重合は回分式または連続式のどちらであっても良い。

[0048] 分散相の大きさは、攪拌機付反応器であれば攪拌回転数などの因子によって;塔型反応器に代表される静的攪拌反応器であれば反応液の線速度、重合系の粘度、相反転前までの星型ブロック共重合体(B)へのグラフト率など種々の因子によって制御可能である。なお、相反転が生じた後は、塊状重合法または溶液重合法が適用できるが、これら以外に懸濁重合法も適用できる。

[0049] 本発明のメタクリル樹脂組成物の好適な製造方法は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体ブロック(a)と共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(b)とを有する星型ブロック共重合体(B)1~80質量部の存在下に、メタクリル酸メチル50~100質量%、及びメタクリル酸メチルと共重合可能な他のビニル系単量体0~50質量%からなる単量体混合物(A')100質量部を、単量体の重合転化率70質量%以上になるまで塊状重合または溶液重合する工程を含む方法である。

- [0050] より具体的には、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体ブロック(a)と共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(b)とを有する星型ブロック共重合体(B) 1~80質量部を、メタクリル酸メチル50~100質量%、好ましくは80~100質量%、より好ましくは90~100質量%、メタクリル酸メチルと共重合可能な他のビニル系単量体0~50質量%、好ましくは0~20質量%、より好ましくは0~10質量%からなる単量体混合物(A') 100質量部及び溶媒0~100質量部からなる液に溶解し、この溶液を単量体の重合転化率70質量%以上になるまで塊状重合または溶液重合する工程を含む方法である。
- [0051] 単量体混合物(A')及び必要に応じて用いられる溶媒からなる液に、星型ブロック共重合体(B)を溶解する方法は、星型ブロック共重合体(B)を均一に溶解できる方法であれば特に限定されず、例えば、単量体混合物(A')及び必要に応じて用いられる溶媒を30~60°C程度に加熱し、攪拌することによって星型ブロック共重合体(B)を溶解することができる。
- [0052] 本発明の製造方法においては、単量体混合物(A') 100質量部に対して、星型ブロック共重合体(B)を1~80質量部、好ましくは2~30質量部、より好ましくは4~20質量部用いる。星型ブロック共重合体(B)が少ないとメタクリル樹脂組成物の耐衝撃性が低下傾向になり、逆に多いと弾性率、剛性が低下傾向になるばかりでなく、相反転が生じにくくなり星型ブロック共重合体(B)がマトリックス(A)に均一分散し難くなる。
- [0053] なお、メタクリル酸メチルと共重合可能な他のビニル単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、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、スチレン、 α -メチルスチレン等の一分子中にアルケニル基を一個だけ有する非架橋性単量体等が挙げられる。
- [0054] 溶液重合に用いる溶媒としては、メタクリル酸メチルを50質量%以上含む単量体混合物(A')、該単量体混合物によって得られるメタクリル系樹脂(A)、及び星型ブロック共重合体(B)に対して溶解能を有する溶媒であれば特に制限されず、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素等を挙げられる。また、必要

に応じて、2種類以上の混合溶媒を使用しても良い。混合溶媒を用いる場合には、単量体混合物(A')、メタクリル系樹脂(A)及び星型ブロック共重合体(B)を溶解できる混合溶媒であれば、単量体混合物(A')、メタクリル系樹脂(A)又は星型ブロック共重合体(B)を溶解できない溶媒を含んでいても良い。例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類;ヘキサン等の炭化水素;シクロヘキサン等の脂環式炭化水素等が含まれていてもよい。

[0055] 本発明で用いることができる好ましい溶媒の量は、メタクリル酸メチル、該メタクリル酸メチルと共重合可能な他のビニル単量体及び溶媒の混合物を100質量%とした場合、0~90質量%の範囲である。

[0056] メタクリル酸メチルを50質量%以上含む単量体混合物の重合反応には、星型ブロック共重合体(B)中の炭素-炭素不飽和結合などを起点にする、グラフト反応や架橋反応が伴う。特に架橋反応は単量体の重合転化率が高くなった頃に主に進行するので、本発明においては、単量体の重合転化率を70質量%以上、好ましくは80質量%以上になるまで重合を行うことができる。

単量体の重合転化率を70質量%以上にすることによって、メタクリル樹脂組成物によって得られる成形体の耐衝撃強度、外観性を向上させることができる。

[0057] 本発明の製造方法に用いられる重合開始剤は、反応ラジカルを発生するものであれば特に限定されず、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキシルカルボニトリル等のアゾ化合物;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、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリ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カーボネート、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物などを挙げることができる。これらは1種単独でも2種類以上を併用してもよい。また、重合開始剤の添加量や添加方法等は、目的に応じて適宜設定すればよく特に限定されるものではない。

[0058] 上記メタクリル酸メチルを50質量%以上含む単量体混合物を重合する際には、必要に応じて反応系内にアルキルメルカプタン等に代表される連鎖移動剤を添加して

もよい。

上記アルキルメルカプタンとしては、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)、ペンタエリスリールテトラキスチオプロピオネート等を挙げることができる。

- [0059] 重合終了後、通常、未反応の単量体及び溶媒を除去する。除去方法は特に制限されないが、加熱脱揮が好ましい。脱揮法としては、平衡フラッシュ方式や断熱フラッシュ方式が挙げられる。特に断熱フラッシュ方式では、好ましくは200~300°C、より好ましくは220~270°Cの温度で脱揮を行う。200°C未満では脱揮に時間を要し、脱揮不十分なときには成形体にシルバー等の外観不良を起こすことがある。逆に300°Cを超えると酸化、やけなどによってメタクリル樹脂組成物に色が着くことがある。
- [0060] 本発明のメタクリル樹脂組成物には、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、難燃剤、染料などを添加することができる。また、本発明のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、MS樹脂、MBS樹脂、スチレン樹脂、ハイインパクトポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂等、他の樹脂と混合して使用することもできる。
- [0061] また、本発明のメタクリル樹脂組成物には、例えば、多層構造アクリルゴム粒子のような他の改質剤を含む通常の添加剤を用いることも有効である。この場合、これらの改質剤はいくらかの特性を改善させるために通常のレベルより少量添加することが好ましい。
- [0062] 本発明のメタクリル樹脂組成物を成形することにより、強靱化された成形体を得ることができる。該成形体の成形方法としては、例えば、射出成形法、圧縮成形法、押出成形法、真空成形法等、従来から知られる溶融加熱成形法等が挙げられる。
- [0063] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、耐衝撃性のみならず、耐候性、透明性に優れているので、各種の成形部品に適用することができる。メタクリル樹脂組成物の用途としては、例えば、広告塔、スタンド看板、袖看板、欄間看板、屋上看板等の看板部品；

ショーケース、仕切板、店舗ディスプレイ等のディスプレイ部品；蛍光灯カバー、ムード照明カバー、ランプシェード、光天井、光壁、シャンデリア等の照明部品；ペンダント、ミラー等のインテリア部品；ドア、ドーム、安全窓ガラス、間仕切り、階段腰板、バルコニー腰板、レジヤ用建築物の屋根等の建築用部品；航空機風防、パイロット用バイザー、オートバイ、モーターボート風防、バス用遮光板、自動車用サイドバイザー、リアバイザー、ヘッドウィング、ヘッドライトカバー等の輸送機関係部品；音響映像用銘板、ステレオカバー、テレビ保護マスク、自動販売機等の電子機器部品；保育器、レントゲン部品等の医療機器部品；機械カバー、計器カバー、実験装置、定規、文字盤、観察窓等の機器関係部品；液晶保護板、導光板、導光フィルム、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、各種ディスプレイの前面板、拡散板等の光学関係部品；道路標識、案内板、カーブミラー、防音壁等の交通関係部品；自動車内装用表面材、携帯電話の表面材、マーキングフィルム等のフィルム部材；洗濯機の天蓋材やコントロールパネル、炊飯ジャーの天面パネル等の家電製品用部材；その他、温室、大型水槽、箱水槽、時計パネル、バスタブ、サニタリー、デスクマット、遊技部品、玩具、溶接時の顔面保護用マスク等が挙げられる。

実施例

[0064] 以下、本発明を実施例等により具体的に説明するが、本発明はそれらにより何ら限定されるものではない。

本製造例、実施例及び比較例において用いた測定機器および測定方法を以下に記す。

[0065] (1)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)およびブロック共重合体の生成率の測定

装置:東ソー社製ゲルパーミエーションクロマトグラフ(HLC-8020)

カラム:東ソー社製TSKgel GMHXL、G4000HXLおよびG5000HXLを直列に連結

溶離液:テトラヒドロフラン

溶離液流量:1.0ml/分

カラム温度:40°C

検出方法:示差屈折率(RI)計

検量線:標準ポリスチレンを用いて作成

[0066] (2)ガスクロマトグラフィー(GC)による仕込み単量体の重合転化率の測定

装置:島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-14A

カラム:GL Sciences Inc. 製 INERT CAP 1(df=0.4 μm, 0.25mmI.D. ×60m)

分析条件:injection温度180°C、detector温度180°C、60°C(0分間保持)→昇温速度10°C/分→200°C(10分間保持)

[0067] (3)成形体のモルフォロジー評価

成形体をダイヤモンドナイフを用いて切り出し超薄切片を得、この切片を四酸化オスミウムで染色(ポリブタジエン部が染色される。)し、透過型電子顕微鏡を用いて観察像を写真撮影して、その写真によってモルフォロジー評価を行った。

[0068] (4)成形体の耐衝撃性の評価

ISO179-1eAに準拠して、ノッチ付きのシャルピー衝撃強度を測定した。

[0069] (5)成形体の曲げ弾性率の測定

ISO178に準拠して、曲げ弾性率を測定した。

[0070] (6)成形体の透明性の評価

ISO14782に準拠して、厚さ1mmのシートのヘイズを測定した。

[0071] (7)核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMRスペクトル)によるブロック共重合体の分子構造の解析

機器:日本電子社製核磁気共鳴装置(JNM-LA400)

溶媒:重クロロホルム

[0072] (8)ビニル結合量

ブロック共重合体を重クロロホルムに溶解し試験液を得、¹H-NMR(日本電子社製核磁気共鳴装置(JNM-LA400))を用いて該試験液を分析し、化学シフト4.7~5.2ppm(以後、シグナルC₀という。)の1,2-ビニルによるプロトン(=CH₂)と、化学シフト5.2~5.8ppm(以後、シグナルD₀という。)のビニルプロトン(=CH-)の積

分強度を求め、次式によって、側鎖ビニル結合含量 V_0 [%]を計算して求めた。

$$V_0 = [(C_0 / 2) / \{C_0 / 2 + (D_0 - C_0 / 2) / 2\}] \times 100$$

[0073] (9) メタクリル樹脂組成物の溶融混練

東洋精機株式会社製 ラボプラストミル/R60型ミキサーを用いて 230°C、80rpm、3分間の条件で混練した。

[0074] (10) ガラス転移温度(Tg)

重合体ブロック(a)として用いたポリアクリル酸n-ブチル(以下、「PBA」とする。)のガラス転移温度(Tg)は、「POLYMER HANDBOOK FOURTH Edition, VI/199項, Wiley Interscience, New York, 1998」に記載の値(-49°C)を用いた。

また、重合体ブロック(b)として用いたポリ1, 3-ブタジエン(以下、「PBD」とする。)のガラス転移温度(Tg)は、「ANIONIC POLYMERIZATION, 434頁, MARCEL DEKKER, Inc. 1996」に記載の1, 2-ビニル結合量とTgの関係より導かれる値を用いた。なお、比較例において用いたスチレン-ブタジエンブロック共重合体のスチレン重合体ブロックのガラス転移温度(Tg)は100°Cとした。

[0075] (11) 屈折率(n_d)

「POLYMER HANDBOOK FOURTH Edition, VI/571~582頁, Wiley Interscience, New York, 1998」の記載から、ホモポリマーの値(ポリアクリル酸n-ブチル:1.466、ポリ1, 3-ブタジエン:1.515、ポリスチレン:1.59)を引用し、共重合組成割合に応じて加算則により計算して求めた。

[0076] 《実施例1》 星型ブロック共重合体(B-1)からなる樹脂改質剤の製造

(1) 攪拌機付1.5リットルのオートクレーブ容器に、トルエン694ml及び1, 2-ジメトキシエタンを0.018mlを投入し、20分間窒素パージを行った。そこに濃度1.3mol/lのsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液2.77mlを加え、次いで1, 3-ブタジエン128mlを加えて、30°Cで1.5時間反応させ、1, 3-ブタジエン重合体を含む反応混合物を得た。得られた反応混合物の一部をサンプリング分析した結果、該反応混合物中の1, 3-ブタジエン重合体は、数平均分子量(Mn)が36,000、分子量分布(Mw/Mn)が1.06、側鎖ビニル結合量が49mol%であり、1, 3-ブタジエン重合体(重合体ブロック(b))のガラス転移温度は-60°Cであった。

- [0077] (2) 上記(1)で得られた反応混合物を -30°C に冷却し、 0.6mol/l のイソブチルピンス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを含有するトルエン溶液60mlおよび1,2-ジメトキシエタン13.9mlを添加し、10分間攪拌して均一な溶液とした。
- [0078] (3) 次いで、上記(2)で得られた溶液を激しく攪拌しながら、アクリル酸*n*-ブチル134mlを添加し、 -30°C で1時間重合させた。得られた反応混合物の一部をサンプリングし、GPC(ポリスチレン換算)により分子量を分析した結果、反応混合物中のブタジエン-アクリル酸*n*-ブチルジブロック共重合体(腕重合体ブロック)は数平均分子量が85,000であり、その重量平均分子量/数平均分子量の比(M_w/M_n)が1.02であり、屈折率が1.486であることが判明した。また、アクリル酸*n*-ブチルの重合で得られた重合体ブロック(a)のガラス転移温度は -49°C であった。
- [0079] (4) 上記(3)で得られた反応混合物を -30°C で保持し、激しく攪拌したまま、1,6-ヘキサジオールジアクリレート2.4mlを加え2時間重合した。次いでメタノール約1mlを添加して重合を停止させた。
- [0080] (5) 上記(4)で得られた反応混合物をメタノール8000mlに入れて再沈させることにより、星型ブロック共重合体(B-1)が得られた。得られた星型ブロック共重合体(B-1)の収率はほぼ100%であった。得られた星型ブロック共重合体(B-1)は星型ブロック共重合体の数平均分子量(M_n)が330,000(腕数=3.88)、その M_w/M_n は1.16であり、GPCの面積比より算出した星型ブロック共重合体の割合は92質量%であった。また星型ブロック共重合体(B-1)は、1,3-ブタジエン単位からなる重合体ブロック(b)40質量%と、アクリル酸*n*-ブチル単位からなる重合体ブロック(a)60質量%とからなるジブロック共重合体を腕重合体ブロックとして含むものであった。星型ブロック共重合体(B-1)の屈折率は1.486であった。表1に星型ブロック共重合体(B-1)の特性を示した。なお、表中のBAはアクリル酸*n*-ブチル、BDは1,3-ブタジエンを意味する。
- [0081] 《実施例2》 星型ブロック共重合体(B-2)からなる樹脂改質剤の製造
- 実施例1において、1,2-ジメトキシエタンを加えない事、および1,3-ブタジエンの量を112mlに変え、アクリル酸*n*-ブチルの量を144mlに変える事以外は、実施

例1と同じ方法によって、星型ブロック共重合体(B-2)を得た。得られた星型ブロック共重合体(B-2)は、1,3-ブタジエン単位の含量割合が35質量%とアクリル酸n-ブチル単位の含量割合が65質量%とからなり、1,3-ブタジエンからなる重合体ブロック(b)は、ビニル結合量が10mol%、ガラス転移温度が -95°C であり、アクリル酸n-ブチルからなる重合体ブロック(a)は、ガラス転移温度が -49°C である。ブタジエン-アクリル酸n-ブチルジブロック共重合体(腕重合体ブロック)は数平均分子量が66,000であり、その重量平均分子量/数平均分子量の比(M_w/M_n)が1.05であった。また、星型ブロック共重合体の数平均分子量(M_n)は374,000(腕数=5.67)、その M_w/M_n は1.18であり、GPCの面積比より算出した星型ブロック共重合体の割合は90質量%であった。星型ブロック共重合体(B-2)の屈折率は、1.483であった。表1に星型ブロック共重合体(B-2)の特性を示した。

[0082] 《実施例3》 星型ブロック共重合体(B-3)からなる樹脂改質剤の製造

実施例2において、1,3-ブタジエンの量を144mlに変え、アクリル酸n-ブチルの量を122mlに変えた以外は、実施例2と同じ方法によって、星型ブロック共重合体(B-3)を得た。星型ブロック共重合体(B-3)は、1,3-ブタジエン単位の含量割合が45質量%とアクリル酸n-ブチル単位の含量割合が55質量%とからなる星型ブロック共重合体であり、1,3-ブタジエンからなる重合体ブロック(b)は、ビニル結合量が10mol%、ガラス転移温度が -95°C であり、アクリル酸n-ブチルからなる重合体ブロック(a)は、ガラス転移温度が -49°C であった。ブタジエン-アクリル酸n-ブチルジブロック共重合体(腕重合体ブロック)は数平均分子量が60,000であり、その重量平均分子量/数平均分子量の比(M_w/M_n)が1.04であった。また、星型ブロック共重合体の数平均分子量(M_n)は411,000(腕数=6.85)、その M_w/M_n は1.18であり、GPCの面積比より算出した星型ブロック共重合体の割合は90質量%であった。星型ブロック共重合体(B-3)の屈折率は、1.488である。表1にブロック共重合体(B-3)の特性を示した。

[0083] 《比較例1》 ジブロック共重合体(B-4)からなる樹脂改質剤の製造

実施例1の(1)~(3)と同様の操作を行い、反応混合物を得た。該反応混合物をメタノール8000mlに入れて再沈させることにより、ジブロック共重合体(B-4)が得ら

れた。得られたジブロック共重合体(B-4)は、1, 3-ブタジエン単位の含量割合が40質量%とアクリル酸n-ブチル単位の含量割合が60質量%とからなり、1, 3-ブタジエンからなる重合体ブロック(b)は、ビニル結合量が49mol%、ガラス転移温度が-60°Cであり、アクリル酸n-ブチルからなる重合体ブロック(a)は、ガラス転移温度が-49°Cである。ジブロック共重合体の数平均分子量(Mn)は85, 000、そのMw/Mnは1. 02であった。ジブロック共重合体(B-4)の屈折率は、1. 486である。表1にジブロック共重合体(B-4)の特性を示した。

[0084] 《比較例2》 ジブロック共重合体(B-5)からなる樹脂改質剤の製造

比較例1において、1, 2-ジメトキシエタンを加えない事、1, 3-ブタジエンの量を112mlに変え、アクリル酸n-ブチルの量を144mlに変える事以外は、比較例1と同じ方法によって、ジブロック共重合体(B-5)を得た。得られたジブロック共重合体(B-5)は、1, 3-ブタジエン単位の含量割合が35質量%とアクリル酸n-ブチル単位の含量割合が65質量%とからなり、1, 3-ブタジエンからなる重合体ブロック(b)は、ビニル結合量が10mol%、ガラス転移温度が-95°Cであり、アクリル酸n-ブチルからなる重合体ブロック(a)は、ガラス転移温度が-49°Cである。ジブロック共重合体の数平均分子量(Mn)は68, 000、そのMw/Mnは1. 05であった。ジブロック共重合体(B-5)の屈折率は、1. 483である。表1にジブロック共重合体(B-5)の特性を示した。

[0085] 《比較例3》 ジブロック共重合体(B-6)からなる樹脂改質剤の製造

比較例2において、1, 3-ブタジエンの量を144mlに変え、アクリル酸n-ブチルの量を122mlに変えた以外は、比較例2と同じ方法によって、ジブロック共重合体(B-6)を得た。得られたジブロック共重合体(B-6)は、1, 3-ブタジエン単位の含量割合が45質量%とアクリル酸n-ブチル単位の含量割合が55質量%とからなり、1, 3-ブタジエンからなる重合体ブロック(b)は、ビニル結合量が10mol%、ガラス転移温度が-95°Cであり、アクリル酸n-ブチルからなる重合体ブロック(a)は、ガラス転移温度が-49°Cである。ジブロック共重合体の数平均分子量(Mn)は61, 000、そのMw/Mnは1. 04であった。ジブロック共重合体(B-6)の屈折率は、1. 488である。表1にジブロック共重合体(B-6)の特性を示した。

[0086] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
ブロック共重合体B	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
結合様式	星型	星型	星型	ジブロック	ジブロック	ジブロック
ブロック(a)成分	BA	BA	BA	BA	BA	BA
ブロック(b)成分	BD	BD	BD	BD	BD	BD
質量比(a)／(b)	60/40	65/35	55/45	60/40	65/35	55/45
ブロック(a)のT _g [°C]	-49	-49	-49	-49	-49	-49
ブロック(b)のT _g [°C]	-60	-95	-95	-60	-95	-95
屈折率 _{nd}	1.486	1.483	1.488	1.486	1.483	1.488

[0087] 《実施例4》メタクリル樹脂組成物の製造(溶液重合→溶液重合)

攪拌機及び採取管付オートクレーブに、メタクリル酸メチル57質量部、アクリル酸メチル3質量部、及びトルエン30質量部を仕込み、そして星型ブロック共重合体(B-1)を10質量部添加し、30°Cで8時間攪拌し、(メタ)アクリル系エラストマーとしての星型ブロック共重合体(B-1)を均一に溶解させた。その後、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン0.03質量部、及びn-ドデシルメルカプタン0.2質量部を加え、均一に溶解させた。窒素により反応系内の酸素を除去し、105°Cで2.5時間溶液重合させた。採取管より重合液を分取し、反応液を得た。ガスクロマトグラフィーによる測定で該反応液は重合転化率が60質量%であった。

[0088] 次いで、重合液にジ-t-ブチルパーオキサイド0.05質量部を加え、140°Cで2時間溶液重合させ反応液(d-1)を得た。反応液(d-1)のガスクロマトグラフィーによる重合転化率は95質量%であった。反応液(d-1)を真空乾燥して未反応単量体及びトルエンを除去し、メタクリル樹脂組成物(e-1)を得た。

[0089] 乾燥させたメタクリル樹脂組成物を熱プレスし、厚さ3mmおよび1mmの成形体を作製した。また、乾燥後のメタクリル樹脂組成物をラボプラストミルにより混練し、熱プレスにて厚さ3mmおよび1mmの成形体を得た。評価結果を表2に示す。また、該成形体の透過型電子顕微鏡写真を図1に示す。このメタクリル樹脂組成物は、ラボプラストミルで混練した後であっても、分散形態および粒子形状が維持され、モルフオロ

ジーが変化しなかった。

[0090] 《実施例5, 6、比較例4~6》メタクリル樹脂組成物の製造(溶液重合→溶液重合)

実施例4で用いた星型ブロック共重合体(B-1)を、表2記載のようにブロック共重合体(B-2~B-6)に変更する以外は実施例4と同様の操作を行い、表2記載のメタクリル樹脂組成物(e-2)~(e-6)を得た。

得られたメタクリル樹脂組成物(e-2)~(e-6)を熱プレスし、厚さ3mmおよび1mmの成形体を作製した。また、乾燥後のメタクリル樹脂組成物をラボプラストミルにより混錬し、熱プレスにて厚さ3mmおよび1mmの成形体を得た。評価結果を表2に示す。

[0091] 《比較例7》

実施例4で用いた星型ブロック共重合体(B-1)の代わりにスチレン(ST)ーブタジエン(BD)ブロック共重合体[日本ゼオン社製:Nipol NS-310S/スチレン含量22質量%、側鎖ビニル結合量17mol%、数平均分子量(Mn)270,000、分子量分布(Mw/Mn)=1.03、以下ST-BD]を用いる以外は、実施例4と同様に操作することにより、メタクリル樹脂組成物(e-7)を得た。

[0092] 得られたメタクリル樹脂組成物(e-7)を熱プレスし、厚さ3mmおよび1mmの成形体を作製した。また、乾燥後のメタクリル樹脂組成物をラボプラストミルにより混錬し、熱プレスにて厚さ3mmおよび1mmの成形体を得た。評価結果を表2に示す。

[0093] [表2]

表2

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
樹脂組成物	e-1	e-2	e-3	e-4	e-5	e-6	e-7
重合液d	d-1	d-2	d-3	d-4	d-5	d-6	d-7
重合液dの重合率	95	95	94	94	94	95	95
ブロック共重合体B(質量部)							
ブロック共重合体(B-1)	14.9	—	—	—	—	—	—
ブロック共重合体(B-2)	—	14.9	—	—	—	—	—
ブロック共重合体(B-3)	—	—	15.1	—	—	—	—
ブロック共重合体(B-4)	—	—	—	15.1	—	—	—
ブロック共重合体(B-5)	—	—	—	—	15.1	—	—
ブロック共重合体(B-6)	—	—	—	—	—	14.9	—
ST-BDブロック共重合体	—	—	—	—	—	—	14.9
マトリックスA(質量部)							
メタクリル酸メチル	80.8	80.8	80.7	80.7	80.7	80.8	80.8
アクリル酸メチル	4.3	4.3	4.2	4.2	4.2	4.3	4.3
質量比 B/A	15/85	15/85	15/85	15/85	15/85	15/85	15/85
モルフォロジー	ブロック共重合体Bの粒子が分散	ブロック共重合体Bの粒子が分散	ブロック共重合体Bの粒子が分散	ブロック共重合体Bの粒子が分散	ブロック共重合体Bの粒子が分散	ブロック共重合体Bの粒子が分散	ST-BD粒子が分散
粒子形状保持 ¹⁾	○	○	○	×	×	×	○
シャルピー衝撃強度[KJ/m ²]	10.2	10.4	9.2	7.5	8.0	7.3	10
曲げ弾性率[MPa]	2020	2030	1980	2050	2060	2050	1950
ヘイズ[%]	0.8	1.2	0.9	0.7	1.1	0.8	89.3

1) ○:ラボプラストミル前後で粒子形状が変わらない

×:ラボプラストミル後に粒子形状が崩れる

[0094] 《実施例7》メタクリル樹脂組成物の製造(溶液重合→溶液重合)

攪拌機及び採取管付オートクレーブに、メタクリル酸メチル55.9質量部、アクリル酸メチル2.9質量部、及びトルエン35質量部を仕込み、そして星型ブロック共重合体(B-1)を6.2質量部添加し、30°Cで8時間攪拌し、(メタ)アクリル系エラストマーとしての星型ブロック共重合体(B-1)を均一に溶解させた。その後、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン0.03質量部、及びn-ドデシルメルカプタン0.15質量部を加え、均一に溶解させた。窒素により反応系内の酸素を除去し、115°Cで2.5時間溶液重合させた。採取管より重合液を分取し、反応液を得た。ガスクロマトグラフィーによる測定で該反応液は重合転化率が68質量%であった。

次いで、重合液にジ-*t*-ブチルパーオキサイド0.05質量部を加え、140°Cで1.5時間溶液重合させ反応液(d-8)を得た。反応液(d-8)のガスクロマトグラフィーによる重合転化率は95質量%であった。反応液(d-8)を真空乾燥して未反応単量体及びトルエンを除去し、メタクリル樹脂組成物(e-8)を得た。

乾燥させたメタクリル樹脂組成物(e-8)を熱プレスし、厚さ3mmおよび1mmの成形体を作製した。また、乾燥後のメタクリル樹脂組成物をラボプラストミルにより混練し、熱プレスにて厚さ3mmおよび1mmの成形体を得た。評価結果を表3に示す。該メタクリル樹脂組成物(e-8)は、ラボプラストミルで混練した後であっても、分散形態および粒子形状が維持され、モルフォロジーが変化しなかった。

[0095] [表3]

表3

	実施例7	比較例8	比較例9
樹脂組成物	e-8	e-9	GR-100
重合液d	d-8	—	
重合液dの重合率	95	—	
ブロック共重合体B (質量部)			
ブロック共重合体(B-1)	10.0	—	
ブロック共重合体(B-4)	—	10.0	
マトリックスA (質量部)			
メタクリル酸メチル	85.5	85.5	
アクリル酸メチル	4.5	4.5	
質量比 B/A	10/90	10/90	
モルフォロジー	ブロック共重合体Bの粒子が分散	PMMA粒子が分散	多層構造アクリルゴム粒子が分散
粒子形状保持 ¹⁾	○	○	○
シャルピー衝撃強度[KJ/m ²]	6.3	1.3	5.9
曲げ弾性率[MPa]	2400	1300	1650
ヘイズ[%]	0.6	—	1.2

1) ○: ラボプラストミル前後で粒子形状が変わらない

×: ラボプラストミル後に粒子形状が崩れる

[0096] 《比較例8》 (懸濁重合)

窒素雰囲気下、攪拌翼、冷却管および滴下ロートを装備した重合反応器に、メタクリル酸メチル85.5質量部、アクリル酸メチル4.5質量部およびブロック共重合体(B-4)10質量部を加え、30°Cで8時間攪拌し、ブロック共重合体(B-4)を均一に溶解させた。その後、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0.4質量部、n-ドデシルメルカプタン0.3質量部を加えて均一に溶解した。その後、メチルヒドロキシプロピルセルロースの3%水溶液10質量部および蒸留水125質量部を加え、窒素雰囲気下で攪拌して懸濁状態に移行させ、80°Cに加熱して、当初から懸濁重合させた。発熱ピークを観測後、さらに95°Cで1時間加熱攪拌を行ってから重合を終了させることにより、樹脂組成物(e-9)の懸濁液が得られた。重合転化率は99.5質量%であった。樹脂組成物(e-9)は、メタクリル系樹脂(PMMA)粒子がマトリックスに分散するモルフォロジーを示すものであった。

得られた樹脂組成物(e-9)を洗浄、乾燥した後、熱プレスすることにより、厚さ3mmおよび1mmの成形体(試験片)を作成した。該成形体の評価結果を表3に示す。

[0097] 《比較例9》

多層構造アクリルゴム粒子を含有した耐衝撃性メタクリル樹脂(株式会社クラレ製:パラペットGR-100)のペレットを用い、熱プレスにて厚さ3mmの成形体(試験片)を作成した。該成形体の評価結果を表3に示す。

[0098] 表2及び表3の結果から、メタクリル酸メチル単位を50質量%以上有するメタクリル系樹脂からなるマトリックス(A)に、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体ブロック(a)と共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(b)とを有する星型ブロック共重合体(B)が分散してなる樹脂組成物(実施例4~7)を用いた成形体は、ジブロック共重合体をメタクリル系樹脂に分散させた組成物(比較例4~6)や、スチレン-ブタジエンブロック共重合体をメタクリル系樹脂に分散させた組成物(比較例7)やメタクリル系樹脂がブロック共重合体に分散した樹脂組成物(比較例8)や、市販の多層構造アクリルゴム粒子がメタクリル系樹脂に分散した組成物(比較例9)を用いた成形体に比べ、耐衝撃性、剛性が向上していることがわかる。また、本発明の樹脂改質剤(星型ブロック共重合体(B-1)~(B-3))を用いた樹脂組成物からなる成形体(実施例)はヘイズが低くなっている(すなわち、透明性に優れている)ことがわかる

。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明により、メタクリル系樹脂が有する優れた耐候性、透明性、耐擦傷性、剛性を犠牲にすることなく、耐衝撃性を改良したメタクリル樹脂組成物およびその成形体が提供される。該成形体は、看板部品、ディスプレイ部品、照明部品、インテリア部品、建築部品、輸送機器部品、電子機器部品、医療機器部品、機器関係部品、光学関係部品、交通関係部品、フィルム部材、家電製品用部材等に適用することができる。

請求の範囲

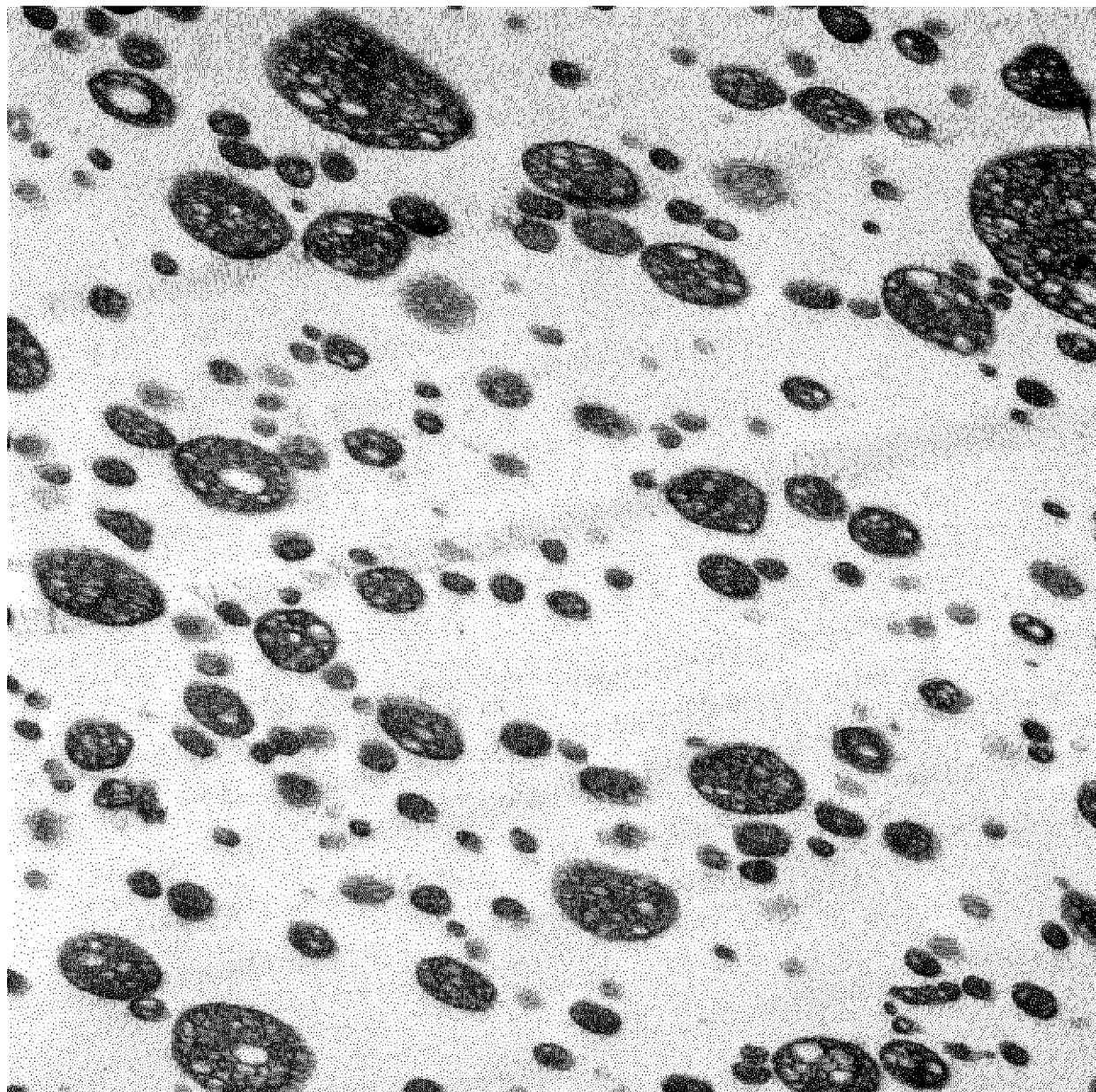
- [1] メタクリル酸メチル単位を50質量%以上有するメタクリル系樹脂からなるマトリックス(A)100質量部に、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位からなる重合体ブロック(a)と共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック(b)とを有する星型ブロック共重合体(B)1~80質量部が分散してなるメタクリル樹脂組成物。
- [2] 星型ブロック共重合体(B)は、腕重合体ブロックから構成され、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により算出したポリスチレン換算の数平均分子量が、式：

$$[\text{星型ブロック共重合体の数平均分子量}] > 2 \times [\text{腕重合体ブロックの数平均分子量}]$$
を満す請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [3] 星型ブロック共重合体(B)が、化学構造式：

$$(\text{重合体ブロック(a)} - \text{重合体ブロック(b)} -)_n \text{X}$$
(式中、Xはカップリング剤残基、nは2を超える数を表す。)で表されるものである請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [4] (メタ)アクリル酸アルキルエステル単位がアクリル酸アルキルエステル単位である請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [5] (メタ)アクリル酸アルキルエステル単位がアクリル酸n-ブチル単位を含む請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [6] 共役ジエン化合物単位が1,3-ブタジエン単位を含む請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [7] 星型ブロック共重合体(B)は、アクリル酸アルキルエステル単位からなりガラス転移温度が0°C以下である重合体ブロック(a)45~75質量%と、共役ジエン化合物単位からなりガラス転移温度が0°C以下である重合体ブロック(b)25~55質量%とを有し、屈折率が1.48~1.50である請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [8] アクリル酸アルキルエステル単位からなりガラス転移温度が0°C以下である重合体ブロック(a)45~75質量%と、共役ジエン化合物単位からなりガラス転移温度が0°C以下である重合体ブロック(b)25~55質量%とを有する星型ブロック共重合体(B)からなり、かつ該星型ブロック共重合体(B)の屈折率が1.48~1.50である樹脂改質剤。

- [9] アクリル酸アルキルエステル単位がアクリル酸n-ブチル単位を含む請求項8に記載の樹脂改質剤。
- [10] 共役ジエン化合物単位が1, 3-ブタジエン単位を含む請求項8に記載の樹脂改質剤。
- [11] 請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物からなる成形体。

[ 1]



8063.tif

Print Mag: 17100x @ 7. in

 2 microns

HV=100kV

Direct Mag: 10000x

AMT Camera System

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/067718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L33/12(2006.01) i, C08L53/00(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)
C08L33/12, C08L53/00

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 1996-2007
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-228405 A (Kuraray Co., Ltd.), 16 August, 1994 (16.08.94), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0006] to [0010] (Family: none)	1-11
A	JP 11-029617 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims 1 to 9; Par. No. [0004] (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2007 (04.12.07)

Date of mailing of the international search report
11 December, 2007 (11.12.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L33/12(2006.01)i, C08L53/00(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 (IPC)) Int.Cl. C08L33/12, C08L53/00		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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) CA (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 請求の範囲の番号
A	J P 6-228405 A (株式会社 クラレ) 1994.08.16, 段落【請求項1】-【請求項9】, 【0006】-【0010】 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 11-029617 A (日本曹達株式会社) 1999.02.02, 段落【請求項1】-【請求項9】, 【0004】 (ファミリーなし)	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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 04.12.2007	国際調査報告の発送日 11.12.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4 1 6 7