

(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
2024年12月26日(26.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/262460 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 33/12 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)
C08F 290/04 (2006.01) C08L 51/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021885

(22) 国際出願日: 2024年6月17日(17.06.2024)

(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 2023-101504 2023年6月21日(21.06.2023) JP
特願 2023-101505 2023年6月21日(21.06.2023) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大谷 剛(OTANI, Go); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, MOLDING MATERIAL, AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、成形材料、及び成形体

(57) Abstract: Disclosed is a resin composition which contains a (meth)acrylic polymer (A), a (meth)acrylic copolymer (B), and a rubbery graft polymer (C) that has a crosslinked structure and/or a (meth)acrylic polymer (D), wherein: the (meth)acrylic polymer (A) is a random copolymer and/or a homopolymer and contains 50% by mass or more of a repeating unit that is derived from methyl methacrylate; the (meth)acrylic copolymer (B) is a block copolymer and/or a graft copolymer; and the (meth)acrylic polymer (D) is a random copolymer and/or a homopolymer, contains 50% by mass or more of a repeating unit that is derived from methyl methacrylate, and has a mass average molecular weight of 500,000 or more.

(57) 要約: (メタ)アクリル系重合体(A)と、(メタ)アクリル系共重合体(B)と、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)及び/又は(メタ)アクリル系重合体(D)とを含む樹脂組成物であって、前記(メタ)アクリル系重合体(A)がランダム共重合体及び/又は単独重合体であり、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、前記(メタ)アクリル系共重合体(B)がブロック共重合体及び/又はグラフト共重合体であり、(メタ)アクリル系重合体(D)がランダム共重合体及び/又は単独重合体であり、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、且つ質量平均分子量が500,000以上である樹脂組成物。



WO 2024/262460 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、成形材料、及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物と、樹脂組成物を含む成形材料、該成形材料を用いた成形体に関する。

背景技術

[0002] アクリル樹脂は透明性や耐候性、高い弾性率、表面硬度等に優れるので、液晶や有機EL等のディスプレイ前面板、看板用品、照明用品、玩具、容器、家電製品、車両内装・外装部品等の車両用部品、医療用部材、工業資材、建築用資材、レンズ、導光板、集光部材、液晶や有機EL等のディスプレイに使用される光学フィルム等の光学部材などに広く用いられている。

[0003] これらの用途の一部では、アクリル樹脂製品に、柔軟性及び靱性や耐衝撃性を付与することが求められている。また、射出成形や押出成形等の熔融成形法を用いて、アクリル樹脂を薄厚形状や複雑な形状に成形することが可能な、熔融成形性に優れたアクリル樹脂が要求されている。

[0004] アクリル樹脂の耐衝撃性を向上させる技術としては、例えば、特許文献1には、架橋ゴムからなるコア部とマトリクスとなる（メタ）アクリル系重合体との相容性や分散性を担保するシェル部とを有するコアシェル構造を有するゴム（コアシェルゴム）を、（メタ）アクリル系樹脂に配合した樹脂組成物が開示されている。

しかし、特許文献1に記載されている樹脂組成物は、コアシェルゴムを含有することにより熔融粘度が上昇して、熔融成形性が低下する傾向がある。このため、樹脂組成物の用途が、厚みの大きい樹脂製品や単純な形状の樹脂製品に限定されるという課題があった。

[0005] アクリル樹脂の熔融成形性を向上させる技術として、ブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体を、（メタ）アクリル系樹脂に配合した樹脂組成物が知られている。ブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体では、2

種以上のポリマーセグメントが互いに化学結合で連結している。このため、ポリ（メタ）アクリレート鎖を有するブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体をアクリル樹脂に配合した樹脂組成物の相分離構造は、ナノメートルサイズになる（「ミクロ相分離構造」と呼ばれる。）。そのため、このような樹脂組成物及び該樹脂組成物を成形してなる成形体において、マトリクスとなるアクリル樹脂とブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体のそれぞれが有する特性を共に発現させることが可能となる。更にブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体の各々のポリマーセグメントが有する特性を発現させることもできる。

[0006] 前記ブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体をアクリル樹脂に配合した樹脂組成物は、ミクロ相分離構造を形成する。このため、前記樹脂組成物を成形して得られた成形体は、アクリル樹脂が有する透明性を良好に維持でき、且つ、ブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体の各ポリマーセグメントが有する特性（例えば、柔軟性や耐衝撃性等）に優れることが知られている。

[0007] ブロック共重合体を用いてアクリル樹脂の耐衝撃性を向上する技術として、例えば特許文献2には、ニトロキシド存在下で制御ラジカル重合を行う方法でブロック共重合体を得ることが記載されている。具体的には、シラップを型に入れて重合させてキャストシートを製造する方法により、ブロック共重合体を含むシート状成形体を得る技術が開示されている。特許文献2には、得られたシート状成形体は、（メタ）アクリル系重合体と、ポリメチルメタクリレート鎖とn-ブチルアクリレート・スチレンコポリマー鎖を有するブロック共重合体とを含むし、耐衝撃性と透明性に優れることが記載されている。

[0008] 上述したブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体の製造方法として、連鎖移動定数が極めて高いコバルト錯体をごく微量用いてアクリル系マクロモノマー（以下、「マクロモノマー」という。）をあらかじめ製造し、そのマクロモノマーと他のモノマーを共重合させることによりブロック共重合

体及び／又はグラフト共重合体を製造する方法が知られている。コバルト錯体を用いてアクリル系マクロモノマーを製造する方法として、触媒的連鎖移動重合法 (Catalytic Chain Transfer Polymerization: CCTP) が知られている。マクロモノマーとは、重合性官能基を分子構造中に有する高分子のことであり、マクロマーと呼ばれることもある。

[0009] 特許文献3には、CCTPでマクロモノマーを製造し、次いで得られたマクロモノマーを用いてマクロモノマー共重合体を製造し、次いで、アクリル樹脂に得られたマクロモノマー共重合体を添加して、耐衝撃性と透明性を両立する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特公昭62-21804号公報
特許文献2：特開2008-274290号公報
特許文献3：特開2022-065185号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 特許文献3に記載の方法では、溶融成形可能で且つ優れた成形性を有する成形材料によって、耐衝撃性が良好な成形体を得られる。しかし、靱性が低くノッチ付きのシャルピー衝撃試験において耐衝撃値が十分でないという課題があった。

[0012] 本発明の第1の発明は、上記従来技術の課題を解決し、ブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体を含むアクリル系樹脂成形材料において、優れた成形性を維持しつつ、優れた靱性及び耐衝撃性を有する樹脂組成物、成形材料および成形体を提供することを目的とする。

[0013] 特許文献2に記載の方法では、ブロック共重合体の合成とマトリックスとなる(メタ)アクリル系重合体の合成、並びに成形体の製造が同時に行われ

るため、熔融成形法に適さず、薄膜の形状や複雑な形状に成形できないという課題があった。

特許文献3に記載の方法では、熔融成形可能な成形材料によって、耐衝撃性が良好な成形体を得られる。しかし、ヘイズが比較的高く透明性が不十分である課題があった。

[0014] 本発明の第2の発明は、上記従来技術の課題を解決し、優れた成形性、優れた耐衝撃性、柔軟性、低く抑えられたヘイズによって実現される優れた透明性及び外観品位を有する成形体を得ることができる樹脂組成物及び成形材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者は、特定の(メタ)アクリル系樹脂を組み合わせることで、上記第1の発明の課題及び上記第2の発明の課題を解決することができることを見出した。

[0016] 即ち、本発明は以下を要旨とする。

[0017] [1] (メタ)アクリル系重合体(A)と、(メタ)アクリル系共重合体(B)と、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)とを含む樹脂組成物であって、

前記(メタ)アクリル系重合体(A)がランダム共重合体及び／又は単体重合体であり、

前記(メタ)アクリル系重合体(A)がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、

前記(メタ)アクリル系共重合体(B)が重合体(B1)と重合体(B2)を含むブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体であり、

前記重合体(B1)がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、かつガラス転移温度が0℃以上であり、

前記重合体(B2)がガラス転移温度が0℃未満である、樹脂組成物。

[0018] [2] 前記樹脂組成物の合計100質量%に対し、前記(メタ)アクリル系共重合体(B)を25質量%以上含有する、[1]に記載の樹脂組成物。

[0019] [3] 前記(メタ)アクリル系共重合体(B)のポリメチルメタクリレート換算の質量平均分子量が300,000以上である、[1]又は[2]に記載の樹脂組成物。

[0020] [4] 前記ゴム質グラフト重合体(C)がゴム質部分からなるコアとシェル成分とを含む粒子状のゴムであり、前記ゴム質部分がシリコーン・アクリル複合ゴムである、[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0021] [5] 前記樹脂組成物がさらにランダム共重合体及び／又は単独重合体である(メタ)アクリル系重合体(D)を含み、

前記(メタ)アクリル系重合体(A)がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、且つ質量平均分子量が50,000～200,000であり、

前記(メタ)アクリル系重合体(D)がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、且つ質量平均分子量が500,000以上であり、

前記(メタ)アクリル系重合体(D)を前記樹脂組成物の合計100質量%に対し、0.2～15質量%含有する、[1]から[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0022] [6] (メタ)アクリル系重合体(A)、(メタ)アクリル系共重合体(B)及び(メタ)アクリル系重合体(D)を含む樹脂組成物であって、

前記(メタ)アクリル系重合体(A)及び(メタ)アクリル系重合体(D)がランダム共重合体及び／又は単独重合体であり、

前記(メタ)アクリル系重合体(A)がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、且つ質量平均分子量が50,000～200,000であり、

前記(メタ)アクリル系共重合体(B)がブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体であり、

前記(メタ)アクリル系重合体(D)がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、且つ質量平均分子量が500,000以上

であり、

前記(メタ)アクリル系重合体(D)を前記樹脂組成物の合計100質量%に対し、0.2~15質量%含有する、樹脂組成物。

[0023] [7] 前記(メタ)アクリル系重合体(A)が、JIS K7210又はISO 1133に準拠し、230℃、37.3Nの条件で測定したメルトフローレートが7.0g/10分以上である(メタ)アクリル系重合体(A2)を含み、

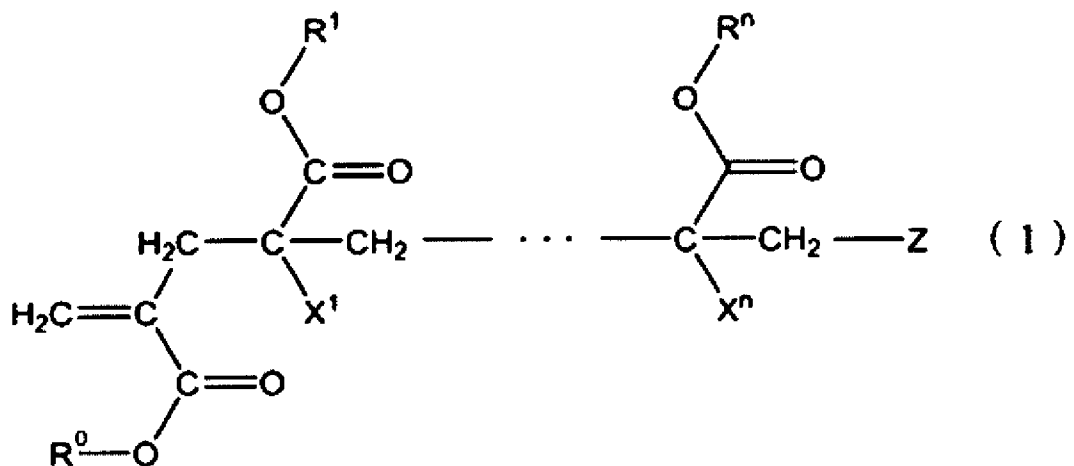
前記(メタ)アクリル系重合体(A2)を前記樹脂組成物の合計100質量%対し、3~15質量%含有する、[6]に記載の樹脂組成物。

[0024] [8] 前記(メタ)アクリル系共重合体(B)がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含む重合体(B1)を含む、[6]又は[7]に記載の樹脂組成物。

[0025] [9] 前記樹脂組成物が、さらに架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)を含む、[6]から[8]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0026] [10] 前記(メタ)アクリル系共重合体(B)が下記一般式(1)で表されるマクロモノマー(b1)由来の構成単位を含む、[1]から[9]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0027] [化1]



[0028] (式(1)中、R⁰~Rⁿは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シク

ロアルキル基、アリール基又は複素環基である。X¹~Xⁿは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。Zは、末端基である。nは、1~10, 000の自然数である。)

[0029] [11] [1] から [10] のいずれかに記載の樹脂組成物を含む成形材料。

[0030] [12] 射出成形用成形材料の成形材料である、[11] に記載の成形材料。

[0031] [13] [11] 又は [12] に記載の成形材料を用いた、成形体。

[0032] [14] [13] に記載の成形体を含む、車両用部品。

[15] [13] に記載の成形体を含む、車両外装部品。

[16] [13] に記載の成形体を含む、住宅設備部材。

[17] [13] に記載の成形体を含む、光学部材。

[18] [13] に記載の成形体を含む、医療用部材。

[19] [13] に記載の成形体を含む、容器。

[0033] [20] 押出成形用成形材料である、[11] に記載の成形材料。

[0034] [21] [11] 又は [20] に記載の成形材料を含む、成形体。

[0035] [22] [21] に記載の成形体を含む、フィルム。

[23] [21] に記載の成形体を含む、光学フィルム。

[24] [21] に記載の成形体を含む、画像表示装置。

[25] [21] に記載の成形体を含む、住宅設備用フィルム。

[26] [21] に記載の成形体を含む、車両用部品。

[27] [21] に記載の成形体を含む、車両外装部品。

発明の効果

[0036] 本発明の第1の発明の樹脂組成物及び成形材料は熔融成形性に優れ、この成形材料を用いて成形することで得られる成形体は優れた靱性及び耐衝撃性を有する。

[0037] 本発明の第2の発明の樹脂組成物及び成形材料は熔融成形性に優れ、この成形材料を用いて成形することで得られる成形体は、優れた耐衝撃性、柔軟

性、低く抑えられたヘイズによって実現される優れた透明性及び外観品位を有する。

発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。本発明は以下の記載に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形して実施できる。

[0039] 本発明において「(メタ)アクリル」は、「アクリル」及び「メタクリル」の一方又は双方を意味する。「(メタ)アクリレート」は、「メタクリレート」及び「アクリレート」の一方又は双方を意味する。「(メタ)アクリロイル」についても同様である。

[0040] 本発明において、「単量体」は未重合の化合物（重合前のモノマー成分）を意味する。「繰返し単位」及び「構造単位」は単量体が重合することによって形成された前記単量体に由来する重合体を構成する構成単位を意味する。

重合体を構成する構成単位のことを「～単量体単位」という。

「繰返し単位」又は「構造単位」は、重合反応によって直接形成された単位であってもよく、ポリマーを処理することによって前記単位の一部が別の構造に変換されたものであってもよい。

[0041] 本発明において、「質量%」は全体量100質量%中に含まれる特定の成分の含有率を示す。

[0042] 本発明において、特に断らない限り、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。即ち、「A～B」は、A以上B以下であることを意味する。

[0043] 本発明において、(メタ)アクリル系重合体(A)、(メタ)アクリル系重合体(D)、その他の(メタ)アクリル系重合体の質量平均分子量(M_w)は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を使用し、ポリスチレン換算で求めた相対分子量である質量平均分子量を意味する。(メタ)アクリル系

共重合体（B）の質量平均分子量（M_w）は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を使用し、ポリメチルメタクリレート（PMMA）換算で求めた相対分子量である質量平均分子量を意味する。

[0044] [樹脂組成物]

本発明の第1の発明の樹脂組成物は、（メタ）アクリル系重合体（A）と、（メタ）アクリル系共重合体（B）と、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）を必須の成分として含む。

第1の発明の樹脂組成物は、必要に応じて（メタ）アクリル系重合体（D）やその他の成分を含むことができる。

[0045] 本発明の第2の発明の樹脂組成物は、（メタ）アクリル系重合体（A）と、（メタ）アクリル系共重合体（B）と、（メタ）アクリル系重合体（D）を必須の成分として含む。また、前記（メタ）アクリル系重合体（A）は、必要に応じて（メタ）アクリル系重合体（A₂）を含んでもよい。

第2の発明の樹脂組成物は、必要に応じて、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）やその他の成分を含むことができる。

[0046] 以下において、「第1の発明」と「第2の発明」を「本発明」と総称する。

[0047] [(メタ)アクリル系重合体(A)]

（メタ）アクリル系重合体（A）は、本発明の樹脂組成物の構成成分の一つである。

[0048] （メタ）アクリル系重合体（A）は、（メタ）アクリル系重合体（A）の総重量100質量%に対して、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位（以下、「メチルメタクリレート単位」と称す場合がある。）を50質量%以上含み、ランダム共重合体及び／又は単独重合体である。

[0049] （メタ）アクリル系重合体（A）の総重量100質量%に対して、メチルメタクリレート単位は50質量%以上であり、80質量%以上含むことが好ましく、90質量%以上含むことがより好ましく、95質量%以上含むことがさらに好ましい。

(メタ) アクリル系重合体 (A) のメチルメタクリレート単位の含有割合の下限が、前記 (メタ) アクリル系重合体 (A) の総重量 100 質量% に対して 50 質量% 以上であれば、(メタ) アクリル樹脂が有する耐熱性、硬度、耐擦傷性、耐候性、透明性、加工性を良好に維持できる。

一方、メチルメタクリレート単位の含有割合の上限は特に限定されるものではなく、(メタ) アクリル系重合体 (A) は、メチルメタクリレートの単独重合体 (メチルメタクリレート単位の含有割合が 100 質量%) であってもよい。

[0050] (メタ) アクリル系重合体 (A) は、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位のほかに、目的に応じてメチルメタクリレートと共重合可能な他のモノマーに由来する単位 (以下、「モノマー単位」と称す場合がある。) を含むことができる。

例えば、(メタ) アクリル系重合体 (A) がモノマー単位としてアクリレート由来の繰り返し単位 (以下、「アクリレート単位」と称す場合がある。) を含むことで、溶融成形のような高温条件下に曝されたときの (メタ) アクリル系重合体 (A) の解重合を抑制することができ、耐熱分解性が向上する。

また、モノマー単位の種類や含有量を調整することで、(メタ) アクリル系重合体 (A) のガラス転移温度 (T_g)、加工性、耐熱性、屈折率、耐候性、離型性、及び耐熱分解性等の機能を制御できる。

[0051] (メタ) アクリル系重合体 (A) の前記モノマー単位の含有割合の上限は、(メタ) アクリル系重合体 (A) が有する耐熱性、硬度、耐擦傷性、耐候性、透明性、加工性等の性能を良好に維持できることから、前記 (メタ) アクリル系重合体 (A) の総質量 100 質量% に対して、20 質量% 以下が好ましい。

一方、前記モノマー単位の含有割合の下限は特に限定されるものではなく、前述の通り、(メタ) アクリル系重合体 (A) は、前記モノマー単位を含有しない、即ちメチルメタクリレートの単独重合体であっても良い。

[0052] (メタ) アクリル系重合体 (A) のモノマー単位を形成するモノマーとしては、例えば、以下の a) ~ i) が挙げられる。

[0053] a) メチルアクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、*i*-プロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、*i*-ブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、*n*-ラウリル (メタ) アクリレート、*n*-ステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート等の、メチルメタクリレート以外の (メタ) アクリレートエステル単量体。

b) 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート等の水酸基含有 (メタ) アクリレート単量体。

c) (メタ) アクリル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ) アクリロイルオキシプロピルコハク酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル等のカルボキシル基含有ビニル系単量体。

d) 無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有ビニル系単量体。

e) グリジシル (メタ) アクリレート、グリジシル α -エチルアクリレー

ト、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有ビニル系単量体。

f) ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリレート系のビニル系単量体。

g) (メタ)アクリルアミド、N-*t*-ブチル(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、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等のアミド基を含有するビニル系単量体。

h) スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系単量体

i) ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等の多官能性のビニル系単量体。

[0054] これらは1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

[0055] これらの中で、モノマーの入手のし易さの点で、メチルアクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが好ましい。さらに、本発明の樹脂組成物及び成形材料と成形体の剛性確保や耐熱性の点でメチルアクリレートがより好ましい。

[0056] 第1の発明における(メタ)アクリル系重合体(A)のポリスチレン換算の質量平均分子量(M_w)は、好ましくは50,000以上200,000

以下であり、70,000以上150,000以下が好ましく、80,000以上120,000以下がより好ましい。

[0057] 第2の発明における(メタ)アクリル系重合体(A)のポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)は、50,000以上200,000以下であり、70,000以上150,000以下が好ましく、80,000以上120,000以下がより好ましい。

前記(メタ)アクリル系重合体(A)のMwの下限が50,000以上であれば(メタ)アクリル樹脂が持つ耐熱性、硬度、耐擦傷性、耐候性、透明性等の性能が発揮されやすくなる。前記(メタ)アクリル系重合体(A)のMwの上限が200,000以下であれば、溶融粘度が適正な範囲内となり、溶融混練性や加工性が良好となる。

[0058] (メタ)アクリル系重合体(A)は、1種を単独で用いてもよく、樹脂組成や物性等の異なるものを2種以上混合して用いてもよい。

[0059] 本発明の樹脂組成物の合計100質量%に対して、(メタ)アクリル系重合体(A)の含有割合は、25質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、35質量%以上がさらに好ましい。(メタ)アクリル系重合体(A)の含有割合が25質量%以上であれば、(メタ)アクリル樹脂の特徴である、耐熱性や耐候性、透明性といった機能を有効に付与できる。

本発明の樹脂組成物の合計100質量%に対して、(メタ)アクリル系重合体(A)の含有割合は、90質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましい。(メタ)アクリル系重合体(A)の含有割合が90質量%以下であれば、(メタ)アクリル系共重合体(B)や架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)及び/又は(メタ)アクリル系重合体(D)の含有割合が増えることから、成形性、靱性や耐衝撃性、或いは柔軟性や成形性、透明性等がバランスされた樹脂組成物及び成形材料と成形体が得られる。

[0060] [(メタ)アクリル系重合体(A2)]

(メタ)アクリル系重合体(A2)は、第2の発明の樹脂組成物に(メタ

) アクリル系重合体 (A) の一部として必要に応じて使用される。

[0061] (メタ) アクリル系重合体 (A 2) の役割は、溶融成形時の流動性の調整である。樹脂組成物に (メタ) アクリル系重合体 (A 2) を適量使用することで、射出成形で製造する成形体のヘイズを低く抑えると共に、成形不良を防ぎ、良好な外観品位を与えることができる。

[0062] (メタ) アクリル系重合体 (A 2) は、上記効果を有効に得る観点から、JIS K 7210 又は ISO 1133 に準拠し、230℃、37.3N の条件で測定したメルトフローレート (MFR) が、7.0g/10分以上であることが好ましく、10.0g/10分以上がより好ましく、12.0g/10分以上がさらに好ましい。(メタ) アクリル系重合体 (A 2) の MFR の上限には特に制限はないが、通常 30g/10分以下である。

[0063] (メタ) アクリル系重合体 (A 2) のポリスチレン換算の質量平均分子量 (Mw) は、(メタ) アクリル系重合体 (A) と同様に、50,000 以上 200,000 以下であり、70,000 以上 150,000 以下が好ましく、80,000 以上 120,000 以下がより好ましい。

前記 (メタ) アクリル系重合体 (A 2) の Mw の下限が 50,000 以上であれば (メタ) アクリル樹脂が持つ耐熱性、硬度、耐擦傷性、耐候性、透明性等の性能が発揮されやすくなる。前記 (メタ) アクリル系重合体 (A 2) の Mw の上限が 200,000 以下であれば、溶融粘度が適正な範囲内となり、溶融混練性や加工性が良好となる。

[0064] (メタ) アクリル系重合体 (A 2) が含むモノマー単位を含む場合、そのモノマー単位は、前述の (メタ) アクリル系重合体 (A) が含むモノマー単位と同様である。

[0065] (メタ) アクリル系重合体 (A 2) が含むモノマー単位は、2質量%以上 20質量%以下が好ましく、5質量%以上 18質量%以下がより好ましく、10質量%以上 15質量%以下がさらに好ましい。

(メタ) アクリル系重合体 (A 2) がモノマー単位を 2質量%以上含むことで、前述のメルトフローレートを実現しやすくなる。(メタ) アクリル

系重合体（A2）がモノマー単位を20質量%以下含むことで、（メタ）アクリル樹脂が持つ耐熱性、硬度、耐擦傷性、耐候性、透明性等の性能が発揮されやすくなる。

[0066] 第2の発明の樹脂組成物が含む（メタ）アクリル系重合体（A2）の含有割合は、樹脂組成物100質量%に対して1質量%以上20質量%以下が好ましく、2質量%以上15質量%以下がより好ましく、3質量%以上15質量%以下がさらに好ましく、3質量%以上12質量%以下が特に好ましい。

（メタ）アクリル系重合体（A2）の含有割合を1質量%以上とすることで、成形体のヘイズの抑制や成形不良抑制の効果を有効に得ることができる。（メタ）アクリル系重合体（A2）の含有割合を20質量%以下とすることで、樹脂組成物の耐熱性や耐衝撃性といった機械物性の低下を防ぐことができる。

[0067] [（メタ）アクリル系共重合体（B）]

本発明の樹脂組成物は、（メタ）アクリル系共重合体（B）を含む。

[0068] （メタ）アクリル系共重合体（B）はブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体である。即ち、（メタ）アクリル系共重合体（B）は、ブロック共重合体及びグラフト共重合体の少なくともいずれかの構造を有する。

[0069] 本発明に係る（メタ）アクリル系共重合体（B）が有する構造であるブロック及び／又はグラフト構造は、ジブロック、トリブロック、マルチブロック、グラフト、環状、星形、楕形、樹状、ラダー状などのいずれの構造でもよく、これらの構造を複数組み合わせた構造となってもよい。これらの構造の中でも、優れた耐衝撃性、柔軟性を付与でき、製造が比較的容易であることから、ジブロック、トリブロック、グラフトのいずれか1種の構造を少なくとも含むことが好ましい。

[0070] 第1の発明に係る（メタ）アクリル系共重合体（B）は重合体（B1）と重合体（B2）を含むブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体であり、前記重合体（B1）がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、かつガラス転移温度が0℃以上であり、前記重合体（B2）

がガラス転移温度が0℃未満の重合体（B2）である。

第1の発明において、（メタ）アクリル系共重合体（B）のポリメチルメタクリレート換算の質量平均分子量は300,000以上であることが好ましい。

[0071] 第2の発明に係る（メタ）アクリル系共重合体（B）は、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含む重合体（B1）を含むことが好ましく、第1の発明と同様、特に、以下に説明する重合体（B1）と重合体（B2）を含むことが好ましい。

[0072] 本発明に係る（メタ）アクリル系共重合体（B）において重合体（B1）は、（メタ）アクリル系重合体（A）への混和性や相容性を付与する機能と、（メタ）アクリル系共重合体（B）を固体として取り扱い可能にする機能を有する。

本発明に係る（メタ）アクリル系共重合体（B）において重合体（B2）は、柔軟性や耐衝撃性、成形性を付与する機能を有する。

[0073] 本発明の好適態様に係る（メタ）アクリル系共重合体（B）は、重合体（B1）と重合体（B2）を同じ重合体分子中に含む。例えば、（メタ）アクリル系共重合体（B）は、重合体（B1）により主鎖が構成され、重合体（B1）よりなる主鎖に重合体（B2）よりなるグラフト鎖が分岐して連結するグラフト共重合体であっても良い。逆に、（メタ）アクリル系共重合体（B）は、主鎖が重合体（B2）で、側鎖が重合体（B1）であっても良い。

（メタ）アクリル系共重合体（B）は、重合体（B1）よりなる重合体と重合体（B2）よりなる重合体が直列に連結したブロック共重合体であっても良い。さらには、グラフト共重合体の主鎖及び／又は側鎖に、ブロック共重合体を含む構造であっても良い。

[0074] 第1の発明の樹脂組成物の合計100質量%に対して、（メタ）アクリル系共重合体（B）の含有割合は、25質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、35質量%以上がさらに好ましい。（メタ）アクリル系共重合体（B）の含有割合が25質量%以上であれば、（メタ）アクリル系

共重合体（B）の特徴である、流動性や耐衝撃性を樹脂組成物に付与しやすくなる。

第1の発明の樹脂組成物の合計100質量%に対して、（メタ）アクリル系共重合体（B）の含有割合は、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下がさらに好ましい。（メタ）アクリル系共重合体（B）の含有割合が70質量%以下であれば、（メタ）アクリル系重合体（A）や架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）の含有割合を確保してこれらの成分による効果が得られやすく、成形性、靱性、耐衝撃性等がバランスされた樹脂組成物及び成形材料と成形体を得られる。

[0075] 第2の発明の樹脂組成物の合計100質量%に対して、（メタ）アクリル系共重合体（B）の含有割合は、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がさらに好ましい。（メタ）アクリル系共重合体（B）の含有割合が10質量%以上であれば、（メタ）アクリル系共重合体（B）の特徴である、流動性や柔軟性を樹脂組成物に付与しやすくなる。

第2の発明の樹脂組成物の合計100質量%に対して、（メタ）アクリル系共重合体（B）の含有割合は、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下がさらに好ましい。（メタ）アクリル系共重合体（B）の含有割合が70質量%以下であれば、（メタ）アクリル系重合体（A）や（メタ）アクリル系重合体（D）の含有割合を確保してこれらの成分による効果が得られやすく、柔軟性や成形性、透明性等がバランスされた樹脂組成物及び成形材料と成形体を得られる。

[0076] 本発明に係る（メタ）アクリル系共重合体（B）の質量平均分子量（ M_w ）の下限は、50,000以上が好ましく、100,000以上がより好ましく、200,000以上がさらに好ましく、300,000以上が特に好ましい。（メタ）アクリル系共重合体（B）の質量平均分子量（ M_w ）が50,000以上であれば、樹脂組成物及び成形材料と成形体の柔軟性と耐衝撃性が良好となる。

特に、第1の発明において、(メタ)アクリル系共重合体(B)の質量平均分子量(M_w)が300,000以上であれば、耐衝撃性がさらに得られやすい。この観点から、(メタ)アクリル系共重合体(B)の質量平均分子量(M_w)は、500,000以上、とりわけ800,000以上であることが好ましい。

本発明に係る(メタ)アクリル系共重合体(B)の質量平均分子量(M_w)の上限は、5,000,000以下が好ましく、3,500,000以下がより好ましく、2,000,000以下がさらに好ましい。(メタ)アクリル系共重合体(B)の質量平均分子量(M_w)が5,000,000以下であれば、樹脂組成物および成形材料と成形体の透明性が良好となる。

[0077] 本発明において(メタ)アクリル系共重合体(B)の質量平均分子量(M_w)は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を使用し、ポリメチルメタクリレート(PMMA)換算で求めた相対分子量である質量平均分子量を意味する。

[0078] [重合体(B1)]

重合体(B1)は、メチルメタクリレート単位を50質量%以上含むことが好ましい。また、前述の(メタ)アクリル系重合体(A)と共通のコモノマー単位を重合体(B1)に使用することで、重合体(B1)の機能である(メタ)アクリル系重合体(A)への混和性や相容性付与を有効に発揮させることができる。

[0079] 重合体(B1)は、その総重量100質量%に対して、メチルメタクリレート単位を50質量%以上含むことが好ましく、80質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以上含むことがさらに好ましく、95質量%以上含むことが特に好ましい。

重合体(B1)のメチルメタクリレート単位の含有割合の下限が、重合体(B1)の総重量100質量%に対して50質量%以上であれば、重合体(B1)が(メタ)アクリル系重合体(A)に対して良好な親和性を有し、混和性や相容性が良好になる。

メチルメタクリレート単位の含有割合の上限は特に限定されるものではなく、重合体（B1）はメチルメタクリレート単位の含有割合が100質量%の単独重合体であってもよい。

[0080] 重合体（B1）は、メチルメタクリレート単位のほかに、目的に応じてメチルメタクリレートと共重合可能な他のモノマーに由来するモノマー単位を含んでもよい。

例えば、重合体（B1）がモノマー単位としてアクリレート単位を含むことで、熔融成形のような高温条件下に曝されたときの重合体（B1）の解重合を抑制することができ、耐熱分解性が向上する。

また、モノマー単位の種類や含有量を調整することで、重合体（B1）のガラス転移温度（ T_g ）、加工性、耐熱性、屈折率、耐候性、離型性、及び耐熱分解性等の機能を制御できる。

[0081] 重合体（B1）の前記モノマー単位の含有割合の上限は、耐熱性、硬度、耐擦傷性、耐候性、透明性、加工性等の性能を良好に維持できることから、前記重合体（B1）の総質量100質量%に対して、50質量%以下が好ましい。一方、前記モノマー単位の含有割合の下限は0質量%であっても良い。

[0082] 重合体（B1）のモノマー単位を形成するモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル系重合体（A）のモノマー単位を形成するモノマーとして前述したa）～i）が挙げられ、1種を単独で又は2種以上を併用することができる。

[0083] 重合体（B1）に含まれるモノマー単位のモノマーとしては、モノマーの入手のし易さの点で、メチルアクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートが好ましく、メチルアクリレートがより好ましい。

[0084] また、重合体（B1）は、後述のマクロモノマー（b1）由来の構成単位を含むことが好ましい。この場合において、メチルメタクリレート単位は、マクロモノマー（b1）中に含まれていてもよい。

[0085] 第1の発明において、重合体(B1)のガラス転移温度(T_g)は、 0°C 以上であり、好ましくは 20°C 以上、より好ましくは 40°C 以上、さらに好ましくは 60°C 以上である。重合体(B1)のガラス転移温度(T_g)が 0°C 以上であることで、(メタ)アクリル系共重合体(B)が固体として取り扱い可能になる。

重合体(B1)のガラス転移温度の上限は、特に制限されないが、入手しやすい原料で実現可能である点から 120°C 以下、特に 110°C 以下であることが好ましい。

[0086] 第2の発明においても、重合体(B1)のガラス転移温度(T_g)は、上記と同様の理由から、上記好適範囲であることが好ましい。

[0087] 本発明において、重合体(B1)の T_g は、重合体(B1)の構成単位である単量体の単独重合体の T_g としてポリマーハンドブック(POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年)等の公知の文献に記載の数値を採用し、Foxの式を用いることで算出できる。或いは又、得られた成形体の動的粘弾性測定を実施し、 $\tan \delta$ の値を T_g として採用することができる。

[0088] 本発明における重合体(B1)の質量平均分子量(M_w)の下限は、3,000以上が好ましく、10,000以上がより好ましく、15,000以上がさらに好ましく、20,000以上が特に好ましい。重合体(B1)の M_w が3,000以上であれば、重合体(B1)の(メタ)アクリル系重合体(A)に対する親和性が良好となり、混和性や相容性付与が期待できる。

[0089] 本発明における重合体(B1)の質量平均分子量(M_w)の上限は、1,000,000以下が好ましく、80,000以下がより好ましく、60,000以下がさらに好ましく、40,000以下が特に好ましい。重合体(B1)の M_w が1,000,000以下であれば、熔融粘度が適正な範囲となる。

[0090] 本発明において重合体(B1)の質量平均分子量(M_w)は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を使用し、ポリメチルメタクリレート(PMM

A) 換算で求めた相対分子量である質量平均分子量を意味する。

[0091] 本発明における重合体 (B 1) は、二種類以上の重合体の混合物でもよい。その場合、質量平均分子量 (M_w) は、重合体 (B 1) 全体での値として算出する。質量平均分子量 (M_w) が異なる複数種類の重合体 (B 1) を併用する場合、より低い分子量の重合体 (B 1) がシラップ粘度低減と共重合体が架橋することを防ぐ役割を担い、より分子量が大きい重合体 (B 1) が添加剤として使用した時のマトリクス樹脂との相容性確保などの役割を担う。

[0092] (メタ) アクリル系共重合体 (B) が含む重合体 (B 1) の含有割合は、前記 (メタ) アクリル系共重合体 (B) の総重量 100 質量% に対して、35 質量% 以上 75 質量% 以下が好ましい。

重合体 (B 1) の含有割合の下限が 35 質量% 以上であれば、(メタ) アクリル系重合体 (A) への混和性や相容性に優れた (メタ) アクリル系共重合体 (B) を得られやすくなる。重合体 (B 1) の含有割合の下限は、40 質量% 以上がより好ましく、45 質量% 以上がさらに好ましく、50 質量% 以上が特に好ましい。

一方、重合体 (B 1) の含有割合の上限が 75 質量% 以下であれば、重合体 (B 2) による成形性や柔軟性を付与する効果が得られやすくなる。重合体 (B 1) の含有割合の上限は、70 質量% 以下がより好ましく、65 質量% 以下がさらに好ましい。

[0093] [重合体 (B 2)]

重合体 (B 2) は、(メタ) アクリル系共重合体 (B) 及びそれを用いた本発明の樹脂組成物、成形材料、成形体に柔軟性や耐衝撃性、溶融成形時の流動性改良などの機能を付与する。

[0094] 重合体 (B 2) のガラス転移温度 (T_g) は、0℃ 以下が好ましく、-10℃ 以下がより好ましく、-20℃ 以下がさらに好ましく、-35℃ 以下が特に好ましい。重合体 (B 2) のガラス転移温度 (T_g) が 0℃ 以下であることで、柔軟性や耐衝撃性、溶融成形時の流動性改良、などの効果が期待で

きる。重合体（B2）のガラス転移温度（ T_g ）の下限は通常 -60°C である。

[0095] 本発明において、重合体（B2）の T_g は、重合体（B2）の構成単位である単量体の単独重合体の T_g としてポリマーハンドブック（POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年）等の公知の文献に記載の数値を採用し、Foxの式を用いることで算出できる。或いは又、得られた成形体の動的粘弾性測定を実施し、 $\tan\delta$ の値を T_g として採用することができる。

[0096] （メタ）アクリル系共重合体（B）が含む重合体（B2）の含有割合は、前記（メタ）アクリル系共重合体（B）の総重量100質量%に対して、25質量%以上65質量%以下が好ましい。

重合体（B2）の含有割合の下限が25質量%以上であれば、前記（メタ）アクリル系共重合体（B）による柔軟性や耐衝撃性、成形性の改良効果が得られやすくなる。重合体（B2）の含有割合の下限は、30質量%以上がより好ましく、35質量%以上がさらに好ましい。

一方、重合体（B2）の含有割合の上限が65質量%以下であれば、（メタ）アクリル系共重合体（B）の取り扱い性が良好となる。重合体（B2）の含有割合の上限は、60質量%以下がより好ましく、55質量%以下がさらに好ましく、50質量%以下が特に好ましく、45質量%以下が最も好ましい。

[0097] 重合体（B2）の屈折率は、重合体（B1）や前記メチルメタクリレート（A）との屈折率差が小さくなるように設定されることが好ましい。それにより、本発明の樹脂組成物、成形材料、及び成形体の透明性が良好となる。重合体（B2）と重合体（B1）との屈折率差は、0.1以下が好ましく、0.05以下がより好ましく、0.02以下がさらに好ましい。同様に、重合体（B2）と（メタ）アクリル系重合体（A）との屈折率差は、0.1以下が好ましく、0.05以下がより好ましく、0.02以下がさらに好ましい。

[0098] 本発明における重合体（B2）の質量平均分子量（Mw）は、3,000以上が好ましく、10,000以上がより好ましく、15,000以上がさらに好ましく、20,000以上が特に好ましい。重合体（B2）のMwが3,000以上であれば、耐衝撃性が良好となる。

本発明における重合体（B2）の質量平均分子量（Mw）は、2,500,000以下が好ましく、2,000,000以下がより好ましく、1,500,000以下がさらに好ましく、1,000,000以下が特に好ましい。重合体（B2）のMwが2,500,000以下であれば、本発明の樹脂組成物及び成形材料の透明性が良好となる。

[0099] 本発明において重合体（B2）の質量平均分子量（Mw）は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を使用し、ポリメチルメタクリレート（PMMA）換算で求めた相対分子量である質量平均分子量（Mw）を意味する。

[0100] [モノマー（b2）]

モノマー（b2）は、重合体（B2）の原料として用いる単量体単位である。モノマー（b2）は、（メタ）アクリル系共重合体（B）を製造可能であれば、特に限定されず、必要に応じて各種の重合性単量体を使用できる。具体的には、ガラス転移温度（Tg）を低く設定して柔軟性や耐衝撃性、成形性を付与する点、及び屈折率調整の点で、アクリレートや芳香族ビニルを、主に用いることが好ましい。また、必要に応じてその他のモノマーを用いることができる。

[0101] モノマー（b2）に用いるアクリレートは、モノマー（b2）の総重量100質量%に対して、70質量%以上が好ましく、79質量%以上がより好ましく、81質量%以上がさらに好ましい。前記アクリレートの含有割合の下限が70質量%以上であれば、（メタ）アクリル系共重合体（B）に柔軟性や耐衝撃性、成形性を改良する効果が与えられる。一方、前記アクリレートの含有割合が少ないと、柔軟性や耐衝撃性、成形性を改良する効果が不十分となる可能性がある。

前記モノマー（b2）に含まれる前記アクリレートの含有割合の上限は、

特に限定されないが、前記モノマー（b2）の総質量100質量%に対して、100質量%未満が好ましく、95質量%以下がより好ましく、90質量%以下がさらに好ましい。

[0102] 前記アクリレートは、得られた成形体の耐衝撃性をより優れたものにできることから、前記アクリレートの単独重合体のガラス転移温度（T_g）は0℃未満であることが好ましい。

本発明において、前記アクリレートの単独重合体のT_gは、ポリマーハンドブック（POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年）等の公知の文献に記載の数値を採用し、Foxの式を用いることで算出できる。

[0103] モノマー（b2）に用いる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、i-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ラウリルアクリレート、n-ステアリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等のアクリレート；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリセロールアクリレート等の水酸基含有アクリレート；2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシプロピルコハク酸、等のカルボキシ基含有アクリレート；グリジシルアクリレート、グリジシル α -エチルアクリレート、3,4-エポキシブチルアクリレート等のエポキシ基含有アクリレート；ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアク

リレート等のアミノ基含有アクリレート；エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルアクリレート、N,N'-メチレンビスアクリルアミド等の多官能性のアクリレートなどが挙げられる。

これらは単独で使用又は2種以上を併用して使用することができる。

[0104] 上記の単量体の中でも、当該単量体の単独重合体のT_gが0℃未満であることから、2-エチルヘキシルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。さらに、入手が容易であることから、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い。

[0105] モノマー(b2)に用いる芳香族ビニルは、重合体(B2)の屈折率調整や、重合体(B2)及び(メタ)アクリル系共重合体(B)を製造する際の重合速度調整を目的に用いられる。

[0106] 前記モノマー(b2)に使用する前記芳香族ビニルの含有割合は、前記モノマー(b2)の総質量100質量%に対して、10~30質量%が好ましく、13~21質量%がより好ましく、15~19質量%がさらに好ましい。

前記モノマー(b2)に含まれる前記芳香族ビニルの含有割合が10質量%以上であれば、本発明の樹脂組成物、成形材料、成形体が、良好な透明性を発揮できる。前記モノマー(b2)に含まれる前記芳香族ビニルの含有割合が30質量%以下であれば、(メタ)アクリル系共重合体(B)を製造する際の重合反応速度が十分速くなる。

[0107] 芳香族ビニルとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-エチルスチ

レン及びp-ブチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。これらの中でも、実用物性及び生産性の観点から、スチレンが好ましい。

これらは単独で使用又は2種以上を併用して使用することができる。

[0108] 本発明のモノマー（b2）は、必要に応じて前記アクリレート及び前記芳香族ビニルと共重合可能なその他のモノマーを含むことができる。

[0109] その他のモノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、i-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-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、n-ラウリルメタクリレート、n-ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート等のメタクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールメタクリレート等の水酸基含有メタクリレート；2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシプロピルコハク酸、等のカルボキシ基含有メタクリレート；グリジシルメタクリレート、3,4-エポキシブチルメタクリレート等のエポキシ基含有メタクリレート；ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基含有メタクリレート；エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリエチレングリコール

ジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能メタクリレート；などが挙げられる。

これらは、1種以上を適宜選択して使用することができる。

[0110] さらに、その他のモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル等のカルボキシ基含有ビニル系単量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有ビニル系単量体；(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(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、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等のアミド基を含有するビニル系単量体；(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系単量体；などが挙げられる。

[0111] その他のモノマーの使用割合は、モノマー(b2)の合計100質量%に対して、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。その他モノマーは、用いなくてもよい。

[0112] [(メタ)アクリル系共重合体(B)の製造方法]

本発明に係る(メタ)アクリル系共重合体(B)の製造方法としては、リビング重合法や後述のマクロモノマー(b1)を使用する方法が挙げられる。

リビング重合法としては、リビングラジカル重合法や、リビングアニオン重合法などが挙げられる。リビングラジカル重合法としては、例えば、可逆付加開裂連鎖移動重合(RAFT)、原子移動ラジカル重合(ATRP)、ニトロキシド媒介重合(NMP)及び有機テルルを成長末端とするリビングラジカル重合(TERP)などが挙げられる。

マクロモノマー(b1)を使用する方法は、比較的容易に(メタ)アクリ

ル系共重合体（B）が製造できる点で優位である。また、マクロモノマー（b 1）を使用する方法は、リビング重合法で必要となる触媒や助剤の残渣除去や末端処理工程が不要という利点があるため好ましい。

[0113] [マクロモノマーを用いた（メタ）アクリル系共重合体（B）の製造方法]
マクロモノマーを用いて（メタ）アクリル系共重合体（B）を製造する場合、マクロモノマーを重合体（B 1）、重合体（B 2）のいずれの原料として用いてもよい。具体的には、マクロモノマーを、マクロモノマーと共重合可能なコモノマーと共重合することで、マクロモノマー共重合体を得る。このマクロモノマー共重合体を、（メタ）アクリル系共重合体（B）として用いる。

[0114] ここでは、例として、重合体（B 1）の原料としてマクロモノマー（b 1）を使用し、マクロモノマー（b 1）をモノマー（b 2）と共重合し、マクロモノマー共重合体を製造する方法について説明する。この場合、重合体（B 2）は、モノマー（b 2）を単量体単位として有する。

[0115] [マクロモノマー（b 1）の製造方法]
マクロモノマー（b 1）は、公知の方法で製造できる。マクロモノマーの製造方法としては、例えば、コバルト連鎖移動剤を用いて製造する方法（米国特許4680352号明細書）、 α -ブロモメチルスチレン等の α 置換不飽和化合物を連鎖移動剤として用いる方法（国際公開第88/04304号）、重合性基を化学的に結合させる方法（特開昭60-133007号公報、米国特許5147952号明細書、特開平06-298921号公報）及び熱分解による方法（特開平11-240854号公報）等が挙げられる。

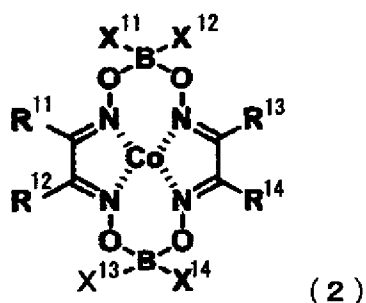
これらの中で、マクロモノマー（b 1）の製造方法としては、製造工程数が少なく、連鎖移動定数が高い触媒を使用する点で、コバルト連鎖移動剤を用いて製造する方法が好ましい。

[0116] コバルト連鎖移動剤を用いてマクロモノマー（b 1）を製造する方法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法及び、懸濁重合法、乳化重合法等の水系分散重合法が挙げられる。

これらの中で、マクロモノマー（b1）の回収工程の簡略化の点から水系分散重合法が好ましい。

[0117] 本発明において使用されるコバルト連鎖移動剤としては、下記一般式（2）に示されるコバルト連鎖移動剤が使用できる。このようなコバルト連鎖移動剤としては、例えば、日本国特許第3587530号公報、特開平6-23209号公報、特開平7-35411号公報、米国特許第4526994号明細書、同第4694054号明細書、同第4834326号明細書、同第4886861号明細書、同第5324879号明細書、国際公開第95/17435号、特表平9-510499号公報等に記載されているものを使用することができる。

[0118] [化2]



[0119] (式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基である。 $X^{11} \sim X^{14}$ は、それぞれ独立して、F原子、Cl原子、Br原子、OH基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基又はアリール基である。)

[0120] コバルト連鎖移動剤としては、具体的には、ビス（ボロンジフルオロジメチルジオキシイミノシクロヘキサン）コバルト（I）、ビス（ボロンジフルオロジメチルグリオキシメイト）コバルト（I）、ビス（ボロンジフルオロジフェニルグリオキシメイト）コバルト（I）、ビシナルイミノヒドロキシイミノ化合物のコバルト（I）錯体、テトラアザテトラアルキルシクロテトラデカテトラエンのコバルト（I）錯体、N, N'-ビス（サリチリデン）エチレンジアミノコバルト（I）錯体、ジアルキルジアザジオ

キソジアルキルドデカジエンのコバルト (I I) 錯体、コバルト (I I) ポルフィリン錯体などが挙げられる。

中でも、水性媒体中に安定に存在し、連鎖移動効果が高いビス (ボロンジフルオロジフェニルグリオキシメイト) コバルト (I I) (R¹¹ ~ R¹⁴ : フェニル基、X¹¹ ~ X¹⁴ : F 原子) が好ましい。

これらは一種以上を適宜選択して使用することができる。

[0121] コバルト連鎖移動剤の使用量は、マクロモノマー (b 1) を得るためのモノマー 100 質量部に対し 5 p p m から 350 p p m が好ましい。コバルト連鎖移動剤の使用量が 5 p p m 以上であれば分子量の低下が十分となりやすい。コバルト連鎖移動剤の使用量が 350 p p m 以下であると得られるマクロモノマー (b 1) が着色しにくい。

[0122] マクロモノマー (b 1) を溶液重合法で得る際に使用される溶剤としては、例えば、トルエン等の炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；アセトン等のケトン；メタノール等のアルコール；アセトニトリル等のニトリル；酢酸エチル等のビニルエステル；エチレンカーボネート等のカーボネート；及び超臨界二酸化炭素が挙げられる。

これらは、単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

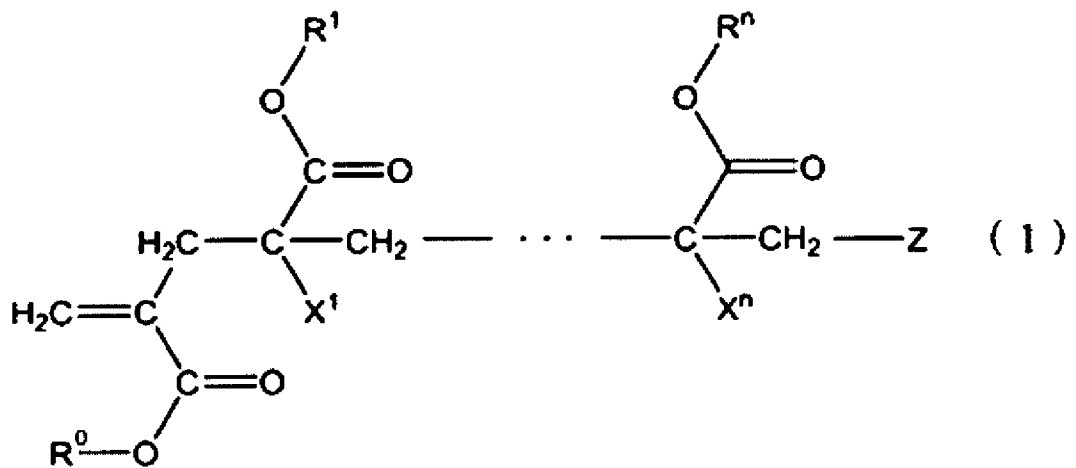
[0123] [マクロモノマー共重合体の製造方法]

マクロモノマー共重合体の製造方法は、後述する重合性組成物 (X) 及び重合開始剤を含む重合性混合物を重合反応させる工程を含む。

[0124] 前記重合性組成物 (X) は、下記一般式 (1) で表されるマクロモノマー (b 1) 、及びマクロモノマー (b 1) と共重合可能なコモノマーを含有する。前記コモノマーは、モノマー (b 2) の中からマクロモノマー (b 1) と共重合可能なものを適宜選択して使用する。

[0125]

[化3]



[0126] (式(1)中、 $R^0 \sim R^n$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基である。 $X^1 \sim X^n$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。Zは、末端基である。nは、1～10, 000の自然数である。)

[0127] $\langle R^0 \sim R^n \rangle$

前記式(1)において、 $R^0 \sim R^n$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基は、置換基を有していてもよい。

[0128] $R^0 \sim R^n$ のアルキル基としては、例えば、炭素数1～20の分岐又は直鎖アルキル基が挙げられる。具体例としては、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、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、及びイコシル基が挙げられる。これらの中で、入手しやすさから、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、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、及びオクチル基が好ましく、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、及び*t*-ブチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0129] $R^0 \sim R^n$ のシクロアルキル基としては、例えば、炭素数3～20のシクロアルキル基が挙げられる。具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、*t*-ブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。これらの中で、入手しやすさから、シクロプロピル基、シクロブチル基、及びアダマンチル基が好ましい。

[0130] $R^0 \sim R^n$ のアリール基としては、例えば、炭素数6～18のアリール基が挙げられる。具体例としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0131] $R^0 \sim R^n$ の複素環基としては、例えば、炭素数5～18の複素環基が挙げられる。具体例としては、例えば、 γ -ラクトン基、 ϵ -カプロラクトン基、モルフォリン基等が挙げられる。複素環に含まれるヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

[0132] $R^0 \sim R^n$ が有していてもよい置換基としては、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基 ($-COOR'$)、カルバモイル基 ($-CONR'R''$)、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基 ($-NR'R''$)、ハロゲン原子、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基 ($-OR'$)、及び親水性もしくはイオン性を示す基からなる群から選択される基又は原子が挙げられる。なお、 R' 又は R'' の例としては、それぞれ独立して、 $R^0 \sim R^n$ と同様の基（ただし複素環基を除く。）が挙げられる。

[0133] $R^0 \sim R^n$ の置換基としてのアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基が挙げられる。

$R^0 \sim R^n$ の置換基としてのカルバモイル基としては、例えば、*N*-メチルカルバモイル基及び*N*, *N*-ジメチルカルバモイル基が挙げられる。

$R^0 \sim R^n$ の置換基としてのアミド基としては、例えば、ジメチルアミド基が挙げられる。

$R^0 \sim R^n$ の置換基としてのハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、

塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

$R^0 \sim R^n$ の置換基としてのアルコキシ基としては、例えば、炭素数1～12のアルコキシ基が挙げられる。具体例としては、メトキシ基が挙げられる。

$R^0 \sim R^n$ の置換基としての親水性又はイオン性を示す基としては、例えば、カルボキシ基のアルカリ塩又はスルホキシル基のアルカリ塩、ポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基等のポリ（アルキレンオキシド）基及び四級アンモニウム塩基等のカチオン性置換基が挙げられる。

[0134] $R^0 \sim R^n$ は、アルキル基及びシクロアルキル基から選ばれる少なくとも1種が好ましく、アルキル基がより好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基又は*i*-プロピル基が好ましく、入手のしやすさの観点から、メチル基がより好ましい。

[0135] $\langle X^1 \sim X^n \rangle$

前記式(1)において、 $X^1 \sim X^n$ は、マクロモノマー(b1)の合成し易さの観点から、 $X^1 \sim X^n$ の総モル数100mol%に対して、80mol%以上がメチル基であることが好ましい。

[0136] $\langle Z \rangle$

前記式(1)において、Zは、マクロモノマー(b1)の末端基である。マクロモノマー(b1)の末端基としては、例えば、公知のラジカル重合で得られるポリマーの末端基と同様に、水素原子及びラジカル重合開始剤に由来する基が挙げられる。

[0137] 前記マクロモノマー(b1)に含まれるメチルメタクリレート単位の含有割合の下限は、特に限定されるものではなく、前記マクロモノマー(b1)の総質量100質量%に対して、50質量%以上であれば、耐衝撃性と透明性の向上に有利である。メチルメタクリレート単位の含有割合の下限は、50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましい。

一方、メチルメタクリレート単位の含有割合の上限は特に限定されるもの

ではなく、メチルメタクリレート単位100質量%であってもよいし、或いは又、前記マクロモノマー（b1）の総質量100質量%に対して、99質量%以下とすることもできる。

[0138] マクロモノマー共重合体の製造方法において、前記重合反応は、ラジカル重合法を用いて行うことが好ましい。ラジカル重合法としては、例えば、塊状重合法及びキャスト重合等のバルク重合法、又は、溶液重合法、並びに、懸濁重合法及び乳化重合法等の水系分散重合法が挙げられる。

前記マクロモノマー共重合体の回収工程を簡略化できることから、懸濁重合法及び乳化重合法等の水系分散重合法が好ましい。さらに得られた重合体粒子の取扱い性が良好な点から懸濁重合法がより好ましい。

[0139] 懸濁重合法では、前記マクロモノマー共重合体が平均粒子径 $5\ \mu\text{m}\sim 1\ \text{mm}$ 程度の球状粒子として得られる。得られる球状粒子は取扱い性が良好であり、押出・成形等の加工作業に用いる時に、粉塵飛散の懸念が少なく、樹脂組成物として好適である。球状粒子は、さらに、懸濁重合方法で得られた樹脂組成物の成形性が良好となることから好ましい。

[0140] 乳化重合法よりも懸濁重合法の方が優れる理由については、定かではないが、乳化重合では、生成する微量の異常重合物や残存する乳化剤等が異物や増粘の原因となるが、懸濁重合法ではこのような問題がないことが、乳化重合法よりも懸濁重合法の方が優れると推察される。

懸濁重合法の詳細については後述する。

[0141] 或いは又、マクロモノマー共重合体の製造における前記重合反応は、塊状重合法又はキャスト重合法等のバルク重合法を用いて行われ、前記重合性混合物を加熱して重合する工程を含むことができる。

[0142] 溶液重合法であれば、マクロモノマー（b1）を溶液重合で製造し、そのままその溶液にモノマー（b2）及び熱重合開始剤を追添加して共重合反応することによりマクロモノマー共重合体を得ることも可能である。

[0143] 本発明に係るマクロモノマー共重合体の製造方法において、前記重合性混合物は含硫黄連鎖移動剤を含有していてもよい。

ここで、含硫黄連鎖移動剤とは、重合の際に共重合体の分子量を調節するために連鎖移動剤として添加する、*n*-ブチルメルカプタンや*n*-オクチルメルカプタン等のメルカプタン化合物のことをいう。

前記重合性組成物が、含硫黄連鎖移動剤を含有する場合、その含有量の上限は、前記重合性組成物（X）100質量部に対して0.01質量部未満であることが好ましい。含硫黄連鎖移動剤の含有量の上限が0.01質量部未満であれば、共重合体の組成分布が広くなることを抑制でき、得られた成形体の耐衝撃性を良好にできる。含硫黄連鎖移動剤の含有量の下限は特に制限されるものではないが、前記重合性組成物は、含硫黄連鎖移動剤を含有しないことが好ましい。

[0144] マクロモノマー共重合体の製造においては、得られたマクロモノマー共重合体の質量平均分子量（Mw）が、240,000以上3,500,000以下となるように重合することができる。

前記マクロモノマー共重合体の質量平均分子量（Mw）の下限は、240,000以上が好ましく、300,000以上がより好ましく、600,000以上がさらに好ましい。マクロモノマー共重合体の質量平均分子量（Mw）が240,000以上であれば、本発明の樹脂組成物、成形材料、成形体の柔軟性や耐衝撃性が良好となる。

一方、前記共重合体の質量平均分子量（Mw）の上限は、3,500,000以下が好ましく、3,000,000以下がより好ましく、2,000,000以下がさらに好ましい。マクロモノマー共重合体の質量平均分子量（Mw）が3,500,000以下であれば、本発明の樹脂組成物、及び成形材料の成形性が良好となり、成形体の透明性が良好となる。上記の上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

前記共重合体の質量平均分子量（Mw）を240,000以上に制御する方法は、特に限定されないが、当業者が周知技術に従って、重合方法や、重合開始剤の種類や添加量、連鎖移動剤の添加量、重合温度等を調整して制御することができる。

[0145] [重合性組成物 (X)]

重合性組成物 (X) は、(メタ)アクリル系共重合体 (B) の原料の一つである。

重合性組成物 (X) に含まれるマクロモノマー (b 1) の含有割合 (b 1、単位：質量%) とモノマー (b 2) の含有割合 (b 2、単位：質量%) は、前記重合性組成物 (X) の総質量 100 質量% に対して、 $b 1 : b 2 = 35 \sim 75$ 質量% : $65 \sim 25$ 質量% が好ましく、 $b 1 : b 2 = 40 \sim 70$ 質量% : $60 \sim 30$ 質量% がより好ましく、 $b 1 : b 2 = 45 \sim 70$ 質量% : $55 \sim 30$ 質量% がさらに好ましく、 $b 1 : b 2 = 50 \sim 65 : 50 \sim 35$ 質量% が特に好ましく、 $b 1 : b 2 = 55 \sim 65 : 45 \sim 35$ 質量% が最も好ましい。重合性組成物 (X) に含まれるマクロモノマー (b 1) の含有割合 (b 1、単位：質量%) とモノマー (b 2) の含有割合 (b 2、単位：質量%) は、前記重合性組成物 (X) の総質量 100 質量% に対して、 $b 1 : b 2 = 35 : 65 \sim 75 : 25$ が好ましく、 $b 1 : b 2 = 40 : 60 \sim 70 : 30$ がより好ましく、 $b 1 : b 2 = 45 : 55 \sim 70 : 30$ 質量% がさらに好ましく、 $b 1 : b 2 = 50 : 50 \sim 65 : 35$ が特に好ましく、 $b 1 : b 2 = 55 : 45 \sim 65 : 35$ 質量% が最も好ましい。

重合性組成物 (X) に含まれるマクロモノマー (b 1) の含有割合の下限が、前記重合性組成物 (X) の総質量 100 質量% に対して、35 質量% 以上又はモノマー (b 2) の含有割合の上限が 65 質量% 以下であれば、前記マクロモノマー共重合体の取扱い性が良好となる。

重合性組成物 (X) に含まれるモノマー (b 2) の含有割合の下限が、前記重合性組成物 (X) の総質量 100 質量% に対して、25 質量% 以上又はマクロモノマー (b 1) の含有割合の上限が 75 質量% 以下であれば、前記マクロモノマー共重合体を含む樹脂組成物及び得られた成形体の耐衝撃性を良好に維持できる。

[0146] [懸濁重合によるマクロモノマー共重合体の製造]

前記重合反応を、懸濁重合法を用いて行なう場合について、以下に詳細に

説明する。

[0147] マクロモノマー共重合体の製造方法において、懸濁重合法を用いてマクロモノマー共重合体を製造する場合、具体的には、次の（１）及び（２）の方法が挙げられる。

（１） 下記 i) ~ v) の工程を含む方法。この方法は、本発明におけるマクロモノマー（b 1）の製造とマクロモノマー共重合体の製造方法を、別に行う方法である。

（２） 下記 i) ~ v) の工程のうち、下記 i) ~ i i i) の代わりに、下記 l) ~ l l) の工程を含む方法。この方法は、本発明におけるマクロモノマー（b 1）の製造と本発明のマクロモノマー共重合体の製造を連続的に行う方法である。

[0148] i) シラップ調製工程

懸濁重合で製造されたビーズ状のマクロモノマー（b 1）を、モノマー（b 2）を含む溶液に溶解させたシラップを調製し、これを重合性組成物（X）とする。

[0149] 前記重合性組成物（X）を調製する時は、マクロモノマー（b 1）とモノマー（b 2）を含む混合物を、モノマー（b 2）の沸点以下の温度で加熱して、マクロモノマー（b 1）の溶解を促進することができる。前記重合性組成物（X）を調製する温度は、20℃～100℃の範囲が好ましく、40℃～80℃の範囲がさらに好ましい。前記重合性組成物（X）を調製する温度で、使用するラジカル重合開始剤が反応しない場合には、前記重合性組成物（X）にラジカル重合開始剤を混合して、重合性混合物を得た後に、前記重合性混合物を加熱することができる。

[0150] i i) ラジカル重合開始剤溶解工程

前記 i) の工程で得る重合性組成物（X）を調製する温度においてラジカル重合開始剤が反応する場合、前記重合性組成物（X）を一旦室温以下まで冷却した後に、ラジカル重合開始剤を添加して、均一に溶解させ、重合性混合物を得る。ラジカル重合開始剤を添加するときの前記重合性組成物（X）

の温度は、ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度から15℃を減じた温度以下とすることが好ましい。

[0151] i i i) 水系溶液の調製工程

前記重合性混合物及び水系溶液を混合した後に攪拌して、前記水系溶液中に前記重合性混合物の液滴を分散させた懸濁液を調製する。水系溶液とは、前記重合性混合物を分散させるための水溶液のことであり、分散剤、電解質、その他助剤を含有することができる。分散剤及び電解質の組合せを適宜選択することにより、前記重合性混合物を前記水系溶液に分散させたときに、水系溶液中に形成される前記重合性混合物の液滴の分散性を制御できる。

[0152] 水系溶液に使用する水は、前記重合性混合物の液滴の分散性が良好となることから、脱イオン水を用いることが好ましい。

[0153] 分散剤としては、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩、(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩と(メタ)アクリル酸エステルの共重合体、(メタ)アクリル酸スルホアルキルのアルカリ金属塩と(メタ)アクリル酸エステルの共重合体、ポリスチレンスルホン酸のアルカリ金属塩、スチレンスルホン酸のアルカリ金属塩と(メタ)アクリル酸エステルの共重合体、又はこれら単量体の組合せからなる共重合体；ケン化度70～100%のポリビニルアルコール、メチルセルロース、澱粉及びヒドロキシアパタイトが挙げられる。

これらは単独で使用又は2種以上を併用して使用することができる。

これらの中で、懸濁重合時の分散安定性が良好な(メタ)アクリル酸スルホアルキルのアルカリ金属塩と(メタ)アクリル酸エステルの共重合体及び(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩と(メタ)アクリル酸エステルの共重合体が好ましい。

分散剤は、例えば、前記重合性組成物(X)100質量部に対して、0.0005～0.5質量部の範囲で用いられる。

[0154] 電解質としては、例えば、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マンガン等が挙げられる。

電解質は、例えば、重合性組成物（X）100質量部に対して、0.01～1.0質量部の範囲で用いられる。

[0155] ⅰ) シラップ調製工程

懸濁重合で製造されたビーズ状のマクロモノマー（b1）が、水系溶液に分散された状態で、モノマー（b2）を含む溶液を添加し、前記重合性組成物（X）を調製する。

マクロモノマー（b1）を、モノマー（b2）を含む溶液に溶解させる際の温度は、20℃～100℃の範囲が好ましく、40℃～90℃の範囲がより好ましく、50℃～80℃の範囲がさらに好ましい。水系溶液は、前述のⅰⅰⅰ)と同様の水系溶液を用いることができる。

[0156] ⅱ) ラジカル重合開始剤溶解工程

前記ⅰ)の工程で得る重合性組成物（X）を調製する温度においてラジカル重合開始剤が反応する場合、前記重合性組成物（X）を一旦室温以下まで冷却した後に、ラジカル重合開始剤を添加して、均一に溶解させ、重合性混合物を得る。ラジカル重合開始剤を添加するときの前記重合性組成物（X）の温度は、ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度から15℃を減じた温度以下とすることが好ましい。

[0157] 重合反応をラジカル重合開始剤の存在下で行う場合、ラジカル重合開始剤としては、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート等の公知の有機過酸化物や、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等の公知のアゾ化合物を使用することができる。

ラジカル重合開始剤の配合量は、この分野の当業者であれば、周知技術に従って適宜選択することができる。通常、ラジカル重合開始剤の配合量は、重合性組成物（X）の合計量100質量部に対して0.0001～10質量部である。

[0158] ⅱⅴ) 重合反応工程

次いで、得られた懸濁液を攪拌しながら昇温し、重合反応を開始する。昇

温前の前記重合性混合物及び前記水系溶液に減圧脱気や窒素置換を施して、溶存酸素を除去しておくことが好ましい。

前記重合反応を行うときの重合温度は、マクロモノマー共重合体を高い収率で得るための重要な条件である。ここでいう重合温度とは懸濁液の温度のことを指す。重合温度は50℃～90℃が好ましく、60℃～85℃がより好ましく、65℃～80℃がさらに好ましい。重合温度が低すぎると、反応の進行が遅く重合時間が長くなってしまふ懸念がある。重合温度が高すぎると反応中間体であるアダクトラジカルの開裂が優先して、マクロモノマー共重合体の収率が低下する傾向がある。

[0159] 前記重合反応の後期に、重合性組成物(X)の反応率を上げると共に未反応のラジカル重合開始剤を消失させる目的で懸濁液を昇温することができる。懸濁液を昇温する温度は80℃以上が好ましく、85℃以上がさらに好ましい。昇温時間はラジカル重合開始剤が消失するまでの時間を算出して決定すればよく、通常は30分から2時間程度である。

[0160] v) 回収工程

前記工程の後に、前記懸濁液を室温以下まで冷却したのち、濾過などの公知の方法を用いて、生成したビーズ状の共重合体を回収する。必要に応じて、分散剤や電解質などの不純物除去のための洗浄工程や、気泡が混入したビーズの除去工程、乾燥工程等を行うことができる。

最終的に得られたビーズ状のマクロモノマー共重合体を、本発明の(メタ)アクリル系共重合体(B)とする。

[0161] [架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)]

第1の発明の樹脂組成物は、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)を含む。

第2の発明の樹脂組成物は、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)を含んでいてもよい。

[0162] 架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)は(メタ)アクリル系共重合体(B)とは異なり、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)は、

ゴム質部分からなるコアと、マトリクスとの相容性等の機能を有するシェル成分を含む、粒子状のゴム（コアシェルゴム）である。

[0163] 架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）のコアシェルゴムは、本発明の樹脂組成物、成形材料及び成形体に柔軟性や耐衝撃性を付与する目的で使用される。特に、（メタ）アクリル系共重合体（B）では改良が難しい靱性改良を達成し、ノッチ付きのシャルピー衝撃試験において良好な結果を得るために、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）の使用が効果的である。また、前記アクリル系共重合体（B）は射出成形時の流動方向にゴム成分が配向することで機械物性に異方性を生じる可能性がある。これに対して、コアシェルゴムは、ゴム粒子が架橋していることで射出成形時のゴムドメインの変形が少なく、アクリル系共重合体（B）と架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）を併用することで、異方性を解消する効果がある。

[0164] 架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）は、一般的に入手可能なものから適宜選択して使用することができる。コアシェルゴムのコアの種類としては、アクリレートを構成単位として含むアクリルゴム、ブタジエンを構成単位として含むブタジエンゴム、ブタジエンとアクリレートを構成単位として含むブタジエン・アクリル複合ゴム、ジメチルシロキサンとアクリレートを構成単位として含むシリコーン・アクリル複合ゴム、などが挙げられる。

[0165] これらの中でも、樹脂組成物の透明性が良好となることから、コアの屈折率と（メタ）アクリル系重合体（A）との屈折率が近いものが好ましい。屈折率の観点から、コアの種類としては、アクリレートを構成単位として含むアクリルゴム、ブタジエンとアクリレートを構成単位として含むブタジエン・アクリル複合ゴムが好ましい。

樹脂組成物の耐候性が良好となることから、コアの種類としては、アクリルゴム、ジメチルシロキサンとアクリレートを構成単位として含むシリコーン・アクリル複合ゴムが好ましい。

靱性と耐衝撃性の改良効果の点では、コアの種類としては、ブタジエンを

構成単位として含むブタジエンゴム、ブタジエンとアクリレートを構成単位として含むブタジエン・アクリル複合ゴム、ジメチルシロキサンとアクリレートを構成単位として含むシリコーン・アクリル複合ゴムが好ましい。

また、靱性と耐衝撃性の改良と、耐候性の両立の点で、シリコーン・アクリル複合ゴムが特に好ましい。

コアの種類は、成形体の要求性能によって適宜選択して使用できる。コアの種類が異なる複数のコアシェルゴムを併用してもよい。

[0166] 架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）は、特に限定されるものではないが、内層、中間層、及びグラフト層を含む3層以上の多層構造を有することが好ましい。

[0167] 架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）の質量平均粒子径は、50 nm以上が好ましく、100 nm以上がより好ましく、200 nm以上がさらに好ましい。架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）の質量平均粒子径は、1000 nm以下が好ましく、700 nm以下がより好ましく、600 nm以下がさらに好ましく、500 nm以下が特に好ましい。

質量平均粒子径が50 nm以上であれば、ゴムとして機能して靱性や耐衝撃性の向上が可能になる。質量平均粒子径が1000 nm以下であれば、粒子数が増えて靱性や耐衝撃性が良好となる。

架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）の質量平均粒子径は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

[0168] 第1の発明の樹脂組成物における架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）の含有割合、及び第2の発明の樹脂組成物が架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）を含有する場合の架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）含有割合の下限は、本発明の樹脂組成物の合計100質量%に対して、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましい。架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）を5質量%以上含むことで、本発明の樹脂組成物、成形材料及び成形体に靱性、柔軟性や耐衝撃性を効果的に付与することができる。また、異方性が少な

い成形体を得ることができる。

架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）の含有割合の上限は、本発明の樹脂組成物の合計100質量%に対して、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましい。架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C）の含有割合が50質量%以下であると、本発明の樹脂組成物や成形材料に良好な成形性を確保できる。

[0169] [(メタ)アクリル系重合体(D)]

第2の発明の樹脂組成物は、(メタ)アクリル系重合体(A)及び(メタ)アクリル系共重合体(B)とは異なる(メタ)アクリル系重合体(D)を含む。

第1の発明の樹脂組成物もまた、この(メタ)アクリル系重合体(D)を含有していてもよい。

[0170] (メタ)アクリル系重合体(D)は、射出成形で製造される本発明の成形体のヘイズを低く抑えると共に成形不良を抑制して外観品位を向上させる効果がある。

[0171] (メタ)アクリル系重合体(D)は、ランダム共重合体及び／又は単体重合体である。

(メタ)アクリル系重合体(D)は、メチルメタクリレート単位を50質量%以上含み、且つ質量平均分子量(Mw)が500,000以上であるものである。

[0172] (メタ)アクリル系重合体(D)の合計100質量%に対するメチルメタクリレート由来の繰り返し単位の割合は、50~100質量%であり、60~90質量%がより好ましく、70~85質量%がさらに好ましい。

(メタ)アクリル系重合体(D)が含むメチルメタクリレート由来の繰り返し単位の割合が50質量%以上であると、(メタ)アクリル系重合体樹脂(A)と(メタ)アクリル系重合体(D)の相容性や混和性が良好となる。

(メタ)アクリル系重合体(D)の合計100質量%におけるメチルメタクリレート由来の繰り返し単位の割合が100質量%以下であると、軟化温

度を調整したり、耐熱分解性を向上させたりすることができる。すなわち、
(メタ)アクリル系重合体(D)にメチルメタクリレート以外の単量体を共重合することで、種々の性能のバランスをとることができる。

[0173] (メタ)アクリル系重合体(D)に含まれるメチルメタクリレート単位以外のモノマー単位を形成するモノマーとしては、例えば、メチルアクリレートやエチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレートのようなアルキルアクリレートが挙げられる。メチルメタクリレートにこれらのモノマーを共重合することで、(メタ)アクリル共重合体(D)の溶融成形時の耐熱分解性を向上させることができる。

[0174] 本発明における(メタ)アクリル系重合体(D)のポリスチレン換算の質量平均分子量(M_w)の下限は、500,000以上であり、700,000以上が好ましく、1,000,000以上がより好ましい。(メタ)アクリル系重合体(D)の質量平均分子量(M_w)が500,000以上であれば、得られる成形体の透明性が良好になると共に、射出成形で得られる成形体の外観品位が良好となる。

(メタ)アクリル系重合体(D)の質量平均分子量(M_w)の上限は、10,000,000以下が好ましく、6,000,000以下がより好ましく、4,000,000以下がさらに好ましい。(メタ)アクリル系重合体(D)の質量平均分子量(M_w)が10,000,000以下であれば、成形性が良好となる。

[0175] (メタ)アクリル系重合体(D)としては市販品を用いることもできる。

(メタ)アクリル系重合体(D)の市販品としては、例えば、三菱ケミカル社製メタブレン(登録商標)Pタイプ等に代表される、アクリル系高分子加工助剤が挙げられる。メタブレン(登録商標)Pタイプとしては、例えば、P-531A、P-530A、P-551A、P-550A、P-501A、P-570A等が挙げられる。

[0176] (メタ)アクリル系重合体(D)は1種を単独で用いてもよく、樹脂組成や物性等の異なるものを2種以上混合して用いてもよい。

[0177] 第2の発明の樹脂組成物における(メタ)アクリル系重合体(D)の含有割合、及び第1の発明の樹脂組成物が(メタ)アクリル系重合体(D)を含有する場合の(メタ)アクリル系重合体(D)の含有割合は、本発明の樹脂組成物の合計100質量%に対して、0.2質量%以上であり、0.5質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましい。(メタ)アクリル系重合体(D)の含有割合が0.2質量%以上であれば、射出成形で製造される本発明の成形体のヘイズを低く抑えると共に、フローマークやジェットイング等の成形不良を抑制して外観品位を向上させる効果が発現する。

(メタ)アクリル系重合体(D)の含有割合の上限は、本発明の樹脂組成物の合計100質量%に対して、15質量%以下であり、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。(メタ)アクリル系重合体(D)の含有割合が15質量%以下であれば、本発明の樹脂組成物、及び成形材料の成形性への影響が抑えられる。

[0178] [その他の成分]

本発明の樹脂組成物は、上記(メタ)アクリル系重合体(A)、(メタ)アクリル系共重合体(B)、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)及び(メタ)アクリル系重合体(D)以外のその他の成分を含有していてもよい。

[0179] その他の成分は、樹脂組成物に必要な応じて添加される。

[0180] その他の成分としては、例えば、離型剤、酸化防止剤、熱安定剤、耐衝撃性改良剤、柔軟性付与剤、耐候性改良剤、着色剤、無機顔料、有機顔料、カーボンブラック、フェライト、導電性付与剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収材、滑剤、無機充填剤、強化剤、可塑剤、逆可塑剤、中和剤、架橋剤、難燃剤、防腐剤、防虫剤、芳香剤、ラジカル補足剤、吸音材、コアシェルゴム等が挙げられる。

これらのその他の成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0181] [樹脂組成物及び成形材料の製造方法]

本発明の樹脂組成物は、原料を常法に従って混合することで製造することができ、その方法には特に制限は無い。混合方法としては、例えば、原料を単軸押出機や二軸押出機に入れて220～280℃程度で加熱溶融混練する方法が挙げられる。

また、本発明の樹脂組成物は、加熱溶融混練後にペレット状に加工することで、成形材料として好適に用いられる。

[0182] [成形体]

本発明の樹脂組成物及び成形材料は、押出成形や射出成形、圧縮成形、中空成形などの公知の溶融成形方法によって形状が付与され、成形体となる。本発明の成形体の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、フィルム形状、シート形状、板形状、略箱型形状及び曲面部を有する3次元形状が挙げられる。

第1の発明の樹脂組成物及び成形材料は、特に成形性と靱性及び耐衝撃性に優れることから、射出成形材料及び押出成形材料として好適に用いることができる。

第2の発明の樹脂組成物及び成形材料は、特に成形性、柔軟性、透明性に優れることから射出成形材料及び押出成形材料として好適に用いることができる。

[0183] [成形体の用途]

第1の発明の成形体は、靱性及び耐衝撃性、特にノッチ付きのシャルピー衝撃試験における耐衝撃性に優れている。

第2の発明の成形体は、柔軟性、耐衝撃性、透明性に優れている。

このため、本発明の成形体は、液晶や有機EL等のディスプレイ前面板、看板用品、照明用品、玩具、容器、家電製品、車両内装・外装部品等の車両用品、医療用部材、住宅設備部材、工業資材、建築用資材、レンズ、導光板、集光部材、液晶や有機EL等のディスプレイ（画像表示装置）に使用される光学フィルム等の光学部材などに好適に使用できる。

[0184] 特に第2の本発明のフィルム状成形体は、耐衝撃性や広い使用温度域での

透明性に優れるだけでなく、フィルム状成形体を折り曲げた時の白化が起こりにくい。また、第2の発明のフィルム状成形体は、繰返し折り曲げた時に破断しにくくなるので、フォルダブルディスプレイなどに好適に使用できる。

実施例

[0185] 以下、実施例、比較例及び参考例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明は以下の例によって制限されるものではない。

以下において、「部」は「質量部」を意味する。

[0186] [評価方法]

実施例、比較例及び参考例における評価は以下の方法により実施した。

[0187] (マクロモノマー (b1) の質量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn))

実施例、比較例及び参考例で得られたマクロモノマー (b1) の質量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) を、ゲル浸透クロマトグラフィー法 (GPC) を用いて測定した。テトラヒドロフラン 10 mL に得られた共重合体 10 mg を溶解させ、0.45 μ m フィルターで濾過した溶液を GPC 測定用のサンプルとした。

ゲル浸透クロマトグラフィー測定装置 (東ソー (株) 製、機種名: HLC-8320 型) に、高分子測定ガードカラム (東ソー社製、商品名: TSK-GUARD COLUMN SUPER H-H) と 2 本の高分子測定カラム (東ソー社製、商品名: TSK-GEL SUPER HM-H) を直列に接続して使用した。

検出器には示差屈折計 (RI) を用いた。

測定は以下の条件で行った。

分離カラム温度: 40°C

移動層: テトラヒドロフラン

移動層の流量: 0.6 mL/分

サンプル注入量: 10 μ L

分子量既知のポリメチルメタクリレート数種類 (Polymer Laboratories 製、ピーク分子量 (Mp) 1,560~19,500,000) を標準ポリマーとして、検量線を作成し、Mw及びMnを求めた。

[0188] (マクロモノマー共重合体の質量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn))

実施例、比較例及び参考例で得られた (メタ) アクリル系共重合体 (B) であるマクロモノマー共重合体の質量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) を、ゲル浸透クロマトグラフィー法 (GPC) を用いて測定した。テトラヒドロフラン 10 mL に得られた共重合体 10 mg を溶解させ、0.45 µm フィルターで濾過した溶液を GPC 測定用のサンプルとした。共重合体の GPC 測定では、高速液体クロマトグラフィー測定装置 (東ソー (株) 製、機種名 : HLC-8320 型) に、高分子測定ガードカラム (東ソー社製、商品名 : TSK-GUARD COLUMN SUPER H-H) と 1 本の超高分子測定カラム (東ソー社製、商品名 : TSK-GEL GM HHR-H) を直列に接続して使用した。

検出器には示差屈折計 (RI) を用いた。

測定は以下の条件で行った。

分離カラム温度 : 40 °C

移動層 : テトラヒドロフラン

移動層の流量 : 0.6 mL / 分

サンプル注入量 : 10 µL

分子量既知のポリメチルメタクリレート数種類 (Polymer Laboratories 製、ピーク分子量 (Mp) 1,560~19,500,000) を標準ポリマーとして、検量線を作成し、ポリメチルメタクリレート換算の相対分子量である質量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) を求めた。

[0189] (架橋構造を有するゴム質グラフト重合体 (C) の質量平均粒子径)

架橋構造を有するゴム質グラフト重合体 (C) の質量平均粒子径は、以下

のように測定を行った。得られたラテックスを蒸留水で希釈して、固形分濃度約3%の希釈ラテックスとし、その0.1 mLを試料として、米国MATEC社製CHDF2000型粒度分布測定装置を用い、流速1.4 mL/min、圧力約2.76 MPa（約4000 psi）、温度35℃の条件下で測定した。測定では、粒子分離用キャピラリー式カートリッジ及びキャリア液を用い、液性はほぼ中性にした。

測定前には、米国DUKE社製の粒子径既知の単分散ポリスチレンを標準粒子径物質とし、20 nmから800 nmの合計12点の粒子径を測定して、検量線を作成した。

[0190] (試験片の作製)

樹脂組成物の原料を、26 mmφのスクリー型二軸押出機（芝浦機械（株）製、機種名：TEM-26SX）を用いて溶融混練し、ペレット状の樹脂組成物（成形材料）を得た。得られた樹脂組成物を用いて射出成形機（住友重機械工業（株）製、機種名：SE100EV-A）を用い、シリンダー温度250℃、金型温度60℃で射出成形し、板状の成形体（幅50 mm、長さ100 mm、厚さ3 mm）、及び棒状の成形体（幅8 mm、長さ80 mm、厚さ4 mm）を得た。これらの成形体を評価用の試験片として用いた。試験片の状態調節は、JIS K6717-2に準拠して実施した。

[0191] (透明性の評価：ヘイズ値の測定)

実施例、比較例及び参考例で得られた成形体の透明性の指標として、ヘイズ（単位：%）を測定した。ヘイズ（単位：%）は、ヘイズメーター（日本電色工業社製、装置名：NDH2000）を用いて、JIS K7316に準拠して、前記板状の成形体を試験片として室温23℃で測定した。

[0192] (剛性の評価：曲げ試験)

実施例、比較例及び参考例で得られた成形体の剛性の指標として、テンシロン万能試験機（（株）オリエンテック製、商品名：RTC-1250A）を用いて、JIS K7171に準拠して、前記棒状の成形体を試験片の曲げ弾性率（単位：MPa）を測定した。室温23℃で試験速度2 mm/分の

条件で得られた応力ひずみ曲線から曲げ弾性率を求めた。

[0193] (耐衝撃性の評価：シャルピー衝撃試験)

実施例、比較例及び参考例で得られた成形体の耐衝撃性の指標として、シャルピー衝撃試験機（東洋精機（株）製、商品名：DG-CP）を用いて、JIS K7111に準拠して、前記棒状の成形体を試験片（ノッチ有りとノッチ無し）としてシャルピー衝撃強さ（単位：kJ/m²）を測定した。

ノッチはVノッチで $r = 0.25\text{ mm}$ とした。

15 Jのハンマーを用いて5本ずつ試験し、平均値を求めた。

試験温度は23℃とした。

ノッチ有りの試験片については、一部試験温度-30℃でも測定を行った。

[0194] (成形性の評価：メルトフローレート)

実施例、比較例及び参考例で得られた樹脂組成物の溶融成形性の指標として、メルトインデクサー（（株）テクノ・セブン製、装置名：L243）を用いて、JIS K7210（A法）に準拠して、温度230℃、荷重37.3 Nの条件でメルトフローレート（MFR）（単位：g/10分）を測定した。樹脂組成物の加熱時間は4分とし、試料切り取り時間間隔は試料のMFR値に応じ10秒～120秒とした。

[0195] (原材料)

実施例、比較例及び参考例で使用した化合物の略号は以下の通りである。

MMA：メチルメタクリレート（三菱ケミカル社製）

MA：メチルアクリレート（三菱ケミカル社製）

BA：n-ブチルアクリレート（三菱ケミカル社製）

ST：スチレン（富士フィルム和光純薬工業社製）

AMA：アリルメタクリレート（三菱ケミカル社製）

1,3BD：1,3-ブタンジオールジメタクリレート（三菱ケミカル社製）

TBHP：t-ブチルヒドロパーオキシド

CHP : クメンハイドロパーオキシド

nOM : n-オクチルメルカプタン

SFS : ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム二水和物 (ロンガリット)

分散剤 (1) : 製造例 1 で製造した分散剤

連鎖移動剤 (1) : 製造例 2 で製造した連鎖移動触媒

重合開始剤 (1) : 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 (日油社製、商品名: パーオクタ O)

重合開始剤 (2) : 2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) (富士フィルム和光純薬工業社製、商品名: V-59)

乳化剤 (1) : ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩 (東邦化学社製、商品名: フォスファノール RS-610NA)

アクリペット (登録商標) VH : 商品名、三菱ケミカル社製、メチルメタクリレート単位を 95 質量%以上含む (メタ) アクリル系重合体、質量平均分子量 100,000、MFR=2.0g/10分 (230℃, 37.3N)

アクリペット (登録商標) VH5 : 商品名、三菱ケミカル社製、メチルメタクリレート単位を 95 質量%以上含む (メタ) アクリル系重合体、質量平均分子量 80,000、MFR=5.5g/10分 (230℃, 37.3N)

アクリペット (登録商標) MF : 商品名、三菱ケミカル社製、メチルメタクリレート単位を 80 質量%以上含む (メタ) アクリル系重合体、質量平均分子量: 100,000、MFR=14g/10分 (230℃, 37.3N)

メタブレン (登録商標) P-530A : 商品名、三菱ケミカル社製、メチルメタクリレート単位を 50 質量%以上含む直鎖状 (メタ) アクリル系重合体、質量平均分子量 2,000,000 以上

メタブレン (登録商標) P-551A : 商品名、三菱ケミカル社製、メチ

ルメタクリレート単位を50質量%以上含む直鎖状（メタ）アクリル系重合体、質量平均分子量1,000,000以上

[0196] [製造例1：分散剤（1）の合成]

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた反応装置中に、17質量%水酸化カリウム水溶液を61.6部、MMAを19.1部及び脱イオン水を19.3部を仕込んだ。次いで、反応装置内の液を室温にて攪拌し、発熱ピークを確認した後、4時間攪拌した。この後、反応装置中の反応液を室温まで冷却してメタクリル酸カリウム水溶液を得た。

[0197] 次いで、攪拌機、冷却管及び温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水を900部、42質量%メタクリル酸2-スルホエチルナトリウム水溶液（三菱ケミカル社製、商品名：アクリエステルSEM-Na）を70部、上記のメタクリル酸カリウム水溶液を16部及びMMAを7部入れて攪拌し、重合装置内を窒素置換しながら、反応装置内の液を50℃に昇温した。重合装置中に、重合開始剤としてV-50（富士フィルム和光純薬工業社製、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩、商品名）を0.053部添加し、反応装置内の液を60℃に昇温した。重合開始剤投入後、15分毎に1.4部のMMAを計5回（MMAの合計量7部）、分割添加した。この後、重合装置内の液を攪拌しながら60℃で6時間保持した後、室温に冷却して、透明な水溶液である固形分8質量%の分散剤（1）を得た。

[0198] [製造例2：連鎖移動剤（1）の合成]

攪拌装置を備えた合成装置中に、窒素雰囲気下で、酢酸コバルト（II）四水和物（富士フィルム和光純薬工業社製、和光特級）を2.00g（8.03mmol）及びジフェニルグリオキシム（東京化成社製、EPグレード）を3.86g（16.1mmol）及び予め窒素バブリングにより脱酸素したジエチルエーテルを100mL入れ、室温で2時間攪拌した。

[0199] 次いで、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（東京化成社製、EPグレード）を20mL加え、更に6時間攪拌した。得られたものを濾過した。濾取した固体をジエチルエーテルで洗浄し、100MPa以下で、20℃にお

いて12時間乾燥し、茶褐色固体の連鎖移動剤(1)を5.02g(7.93mmol、収率99質量%)を得た。

[0200] [製造例3：マクロモノマー(b1)の合成]

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水を145部、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)を0.1部、及び製造例1で製造した分散剤(1)(固形分8質量%)を0.26質量部加えて攪拌し、均一な水溶液とした。次に、MMAを95部、MAを5.0部、製造例2で製造した連鎖移動剤(1)を0.0014部、及び重合開始剤(1)を0.25部を加え、水性分散液とした。

[0201] 次いで、重合装置内を十分に窒素置換し、水性分散液を80℃に昇温してから3時間保持した後に90℃に昇温して2時間保持した。その後、反応液を40℃に冷却して、マクロモノマーの水性懸濁液を得た。この水性懸濁液を濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄し、40℃で16時間乾燥して、ビーズ状のマクロモノマー(b1)を得た。得られたマクロモノマーは、数平均分子量(M_n)21,300、質量平均分子量(M_w)39,100であった。

[0202] メチルメタクリレート(MMA)の単独重合体の T_g は105℃(POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年)、メチルアクリレート(MA)の単独重合体の T_g は10℃(POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年)である。重合体(B1)に該当するマクロモノマー(b1)の T_g は、Foxの式を用いて計算すると99℃であった。

[0203] [製造例4：(メタ)アクリル系共重合体(B)]

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた重合装置中に、製造例4で得られたマクロモノマー(b1)を60部、脱イオン水を150部、分散剤(1)を0.26部、硫酸ナトリウムを0.3部加えて攪拌し、水性懸濁液を得た。次に、重合装置内を70℃に昇温してからBAを33.2部とSTを6.8部、ゆっくり加えた。その後、攪拌しながら1時間70℃で保持してマクロモ

ノマー（b1）をBA及びSTに溶解させ、分散液を得た。次いで、重合装置内を40℃まで冷却した後、重合開始剤（2）を0.5部加えて30分攪拌し、溶解させた。次いで、重合装置内を十分に窒素置換し、水性分散液を82℃に昇温してから4時間保持した後に90℃に昇温して1時間保持した。40℃以下に冷却した後、濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄した。その後、濾過物を熱風循環式の乾燥機を用い、40℃で12時間乾燥させ、ビーズ状のマクロモノマー共重合体である、（メタ）アクリル系共重合体（B）を得た。得られた（メタ）アクリル系共重合体（B）は、数平均分子量（Mn）75,000、質量平均分子量（Mw）1,300,000であった。

[0204] スチレン（ST）の単独重合体のTgは100℃（POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年）、n-ブチルアクリレート（BA）の単独重合体のTgは-54℃（POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年）である。（メタ）アクリル系共重合体（B）が含む重合体（B2）のTgは、Foxの式を用いて計算すると-37.5℃であった。

[0205] [製造例5：架橋構造を有するゴム質グラフト重合体（C-1）の合成]

攪拌機、還流冷却器、窒素吹き込み口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、脱イオン水を168部入れた。次いで、系内を攪拌混合下、窒素置換しながら80℃に昇温し、硫酸第一鉄を 4.0×10^{-5} 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを 1.2×10^{-4} 部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム二水和物を0.4部、フラスコに入れた。5分後から内層用の組成物として、MMAを22.0部、BAを16.0部、STを2.0部、1,3BDを1.2部、AMAを0.15部、TBHPを0.07部、乳化剤（1）を1.44部の混合物を2時間かけて投入し、80℃に保ったまま1時間保持して、内層の重合を完結させた。得られたラテックスの重合率（未反応の単量体をガスクロマトグラフィーで測定、以下同様）は99%以上で、内層用の重合体の質量平均粒子径は190nmであった。

[0206] 引き続き、0.2部のSFSを3.0部の脱イオン水に溶解させた水溶液を、前記ラテックスに加えて15分保持した後、中間層用の組成物として、BAを49.0部、STを11.0部、1,3BDを0.15部、AMAを1.0部、CHPを0.17部、乳化剤(1)を0.96部からなる混合物を3時間かけて滴下し、2時間保持して中間層の重合を完結させた。得られたラテックスの重合率は99%以上、中間層まで形成した重合体の質量平均粒子径は260nmであった。

[0207] 引き続き、0.2部のSFSを3.0部の脱イオン水に溶解させた水溶液を、上記ラテックスに加えて15分保持した後、グラフト層用の組成物として、MMAを57.0部、MAを3.0部、TBHPを0.1部、nOMを0.18部からなる混合物を2時間かけて滴下し、1時間保持してグラフト層の重合を完結させた。得られた最終ラテックスの重合率は99%以上であった。重合体の質量平均粒子径は280nmであった。

[0208] 続いて、ステンレス製の容器に回収剤水溶液として、1.3%酢酸カルシウム水溶液を300部仕込み、混合攪拌下80℃に昇温して前記最終ラテックスを300部、10分間にわたって連続的に加えた。その後、92℃に昇温して5分間保持した。室温まで冷却し、脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水機(1300G、3分間)で濾別して湿潤状の樹脂を得た。次いで75℃で48時間乾燥させ、白色粉末状の架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C-1)を得た。

[0209] [製造例6：架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C-2)の合成]

テトラエトキシシラン2部、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン2部及びオクタメチルシクロテトラシロキサン96部を混合して、シロキサン系混合物100部を得た。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.00部を溶解した蒸留水150部を添加し、ホモキサーにて10000rpmで5分間攪拌した後、ホモジナイザーに20MPaの圧力で2回通して、安定な予備混合オルガノシロキサンエマルションを得た。

次いで、冷却コンデンサーを備えたセパラブルフラスコに、上記エマルションを入れた後、硫酸0.20部と蒸留水49.8部との混合物を3分間にわたり投入した。次いで、80℃に加熱した状態で7時間温度を維持してから冷却し、続いて、得られた反応物を室温で6時間保持した後、苛性ソーダ水溶液で中和して、ポリオルガノシロキサンラテックスを得た。

[0210] 上記によって得たポリオルガノシロキサンラテックス33.56部（ポリマー換算で10.0部）をセパラブルフラスコに採取し、蒸留水200部を添加混合したのち、ブチルアクリレート58.8部、アリルメタクリレート1.2部、*t*-ブチルヒドロパーオキシド0.3部の混合物を添加した。

[0211] このセパラブルフラスコに窒素気流を通じることによりフラスコ内雰囲気窒素置換を行い、50℃まで昇温した。液温が50℃となった時点で硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.003部、ロンガリット0.24部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加しラジカル重合を開始せしめた。アクリレート成分の重合を完結させるため、1時間この状態を維持し、ポリオルガノシロキサンゴムとブチルアクリレートとの複合ゴムのラテックスを得た。

[0212] このラテックスの液温が65℃に低下したのち、メチルメタクリレート28部、ブチルアクリレート2部、*t*-ブチルヒドロパーオキシド0.20部の混合液を1時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃以上の状態を1時間保ったのち冷却し、ポリジメチルシロキサンとポリブチルアクリレートとから成る複合ゴムにメチルメタクリレート・アクリル酸エチル共重合体をグラフト重合させた、ゴム質グラフト重合体のラテックスを得た。

[0213] 次いで、酢酸カルシウムを1質量%の割合で溶解した水溶液500部を60℃に加熱、攪拌し、この中に複合ゴム系グラフト共重合体のラテックス340部を徐々に滴下し凝固した。そして、粉体状のゴム質グラフト重合体を得た。得られたゴム質グラフト重合体100部に対して、水を加えた後、攪

拌機をついたフラスコにて15分間洗浄を行い、回収後に乾燥して、ゴム質部分がシリコン・アクリル複合ゴムである、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C-2)を得た。

[0214] [第1の発明の実施例と比較例及び参考例]

[実施例1-1]

芝浦機械社製の二軸押出機(製品名:TEM-26SX、26mmφ、L/D≒48)を使用してペレット状の樹脂組成物を作成した。(メタ)アクリル系重合体(A)として、アクリペットVHを52.5部、(メタ)アクリル系共重合体(B)として製造例4で得たマクロモノマー共重合体を37.5部、製造例5で得た架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)を10.0部使用し、シリンダー温度200~230℃、ダイ温度230℃の条件下で熔融混練してペレット状の樹脂組成物を得た。

次いで、住友重機械工業社製の射出成形機(製品名:SE100EV-A)を使用し、シリンダー温度250℃、金型温度60℃の条件で、得られた樹脂組成物を用いて評価用の試験片を作製した。

得られた射出成形片を用いて曲げ試験とシャルピー衝撃試験を実施した。メルトフローレートの測定は、乾燥させたペレット状の樹脂組成物を使用した。

樹脂組成と得られた試験片の評価結果を表1に示す。

[0215] [実施例1-2~実施例1-5、比較例1-1~比較例1-5、参考例1-1]

実施例1-1と同様の手順で、表1に記載の樹脂組成でペレット状の樹脂組成物の作成、及び射出成形による試験片の作製及び評価を行った。樹脂組成と得られた試験片の評価結果を表1に示す。

[0216]

[表1]

樹脂組成物組成	試験項目	実施例					比較例					
		実施例					比較例					
		I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	
(メタ) アクリル系重合体 (A)	質量部	52.5	42.5	57.0	42.5	-	-	40.0	30.0	76.0	60.0	76.0
	VH	-	-	-	-	42.5	-	-	-	-	-	-
(メタ) アクリル系共重合体 (B)	質量部	37.5	37.5	28.0	37.5	37.5	60.0	70.0	-	-	-	-
	製造例4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
架橋構造を有する ゴム質グラフト重合体 (C)	質量部	10.0	20.0	15.0	-	20.0	-	-	-	24.0	40.0	-
	製造例5 (C-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(メタ) アクリル系重合体 (D)	質量部	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	24.0
	P-530A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
評価結果	剛性	2,100	1,800	2,100	1,800	1,800	2,000	1,700	2,400	1,800	2,000	
	耐衝撃性	曲げ弾性率	MPa	2,100	1,800	2,100	1,600	1,800	1,700	2,400	1,800	2,000
		シャルピー衝撃試験値 (ノッチ有り, 23℃)	kJ/m ²	1.9	4.4	1.9	5.0	3.9	3.8	1.3	2.9	4.6
	成形性	シャルピー衝撃試験値 (ノッチ有り, -30℃)	kJ/m ²	-	1.2	-	2.6	-	-	-	1.3	-
マルチローレート (230℃, 37.3N)		g/10分	2.7	2.0	1.9	2.1	3.3	4.8	6.0	1.3	0.9	1.2
へいず値 (3mm板)		%	-	-	-	-	4.2	-	-	-	-	-

[0217] 表1より次のことが分かる。

実施例1-1～実施例1-5と、比較例1-1及び比較例1-2とを比べると、実施例1-1～実施例1-5では架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)の効果でノッチ有りのシャルピー衝撃試験値が良好となっており、靱性と耐衝撃性が改良されている。

実施例1-1～実施例1-5と、比較例1-3～比較例1-4を比べると、実施例1-1～実施例1-5では、(メタ)アクリル系共重合体(B)の効果で、メルトフローレートの値が大きくなっており、良好な成形性を有していることがわかる。

実施例1-4は、ゴム質部分がシリコン・アクリル複合ゴムである、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C-2)の効果で、-30℃でのノッチ有りのシャルピー衝撃試験値が良好となっており、低温での靱性と耐衝撃性が改良されている。

比較例1-5は、(メタ)アクリル系共重合体(B)を含まず、メルトフローレートが低く、成形性に劣る。

実施例1-5は、更に(メタ)アクリル系重合体(D)を含有するものであり、参考例1-1と比べると、ヘイズ値が低下して透明性や表面外観が改良できることがわかる。

以上のように、実施例1-1～実施例1-5では、高い靱性及び耐衝撃性と、良好な成形性が両立されている。

[0218] [第2の発明の実施例と比較例及び参考例]

[実施例II-1]

芝浦機械社製の二軸押出機(製品名:TEM-26SX、26mmφ、L/D≒48)を使用してペレット状の樹脂組成物を作成した。(メタ)アクリル系重合体(A)として、アクリペットVH5を42.5部、(メタ)アクリル系共重合体(B)として製造例4で得たマクロモノマー共重合体を37.5部、製造例5で得た架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C-1)を20.0部、(メタ)アクリル系重合体(D)としてメタブレンP-5

51Aを3.0部使用し、シリンダー温度200～230℃、ダイ温度230℃の条件下で熔融混練してペレット状の樹脂組成物を得た。

次いで、住友重機械工業社製の射出成形機（製品名：SE100EV-A）を使用し、シリンダー温度250℃、金型温度60℃の条件で、得られた樹脂組成物を用いて評価用の試験片を作製した。

得られた射出成形片を用いて、ヘイズ値の測定と、曲げ試験とシャルピー衝撃試験を実施した。メルトフローレートの測定は、乾燥させたペレット状の樹脂組成物を使用した。

樹脂組成と得られた試験片の評価結果を表2に示す。

[0219] [実施例II-2～実施例II-6、比較例II-1～比較例II-3、参考例II-1]

実施例II-1と同様の手順で、表2に記載の樹脂組成でペレット状の樹脂組成物の作成、及び射出成形による試験片の作製及び評価を行った。樹脂組成と得られた試験片の評価結果を表2に示す。

[0220]

[表2]

		実施例						参考例			比較例		
		II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-1	II-1	II-1	II-2	II-3	
樹脂組成物	(メタ) アクリル系重合体 (A)	VH5	質量部	42.5	42.5	42.5	37.0	32.5	-	42.5	68.0	-	100.0
		VH	質量部	-	-	-	-	-	50.0	-	-	50.0	-
	(メタ) アクリル系重合体 (A2)	MF	質量部	-	-	5.5	10.0	-	-	-	8.0	-	-
	(メタ) アクリル系共重合体 (B)	製造例4	質量部	37.5	37.5	37.5	37.5	20.0	20.0	37.5	-	50.0	-
物組成	架橋構造を有する ゴム質グラフト重合体 (C)	製造例5 (C-1)	質量部	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	-	20.0	24.0	-	-
	(メタ) アクリル系重合体 (D)	P-551A P-530A	質量部	3.0 -	- 1.0	- 2.0	- 2.0	- 2.0	- 2.0	2.0 -	3.0 -	- -	- -
評価結果	へイズ値 (3mm板)		%	2.9	2.7	2.6	2.5	2.3	1.4	4.2	1.8	1.8	0.4
	曲げ弾性率		MPa	1,700	1,800	1,800	1,700	1,700	2,300	1,800	2,400	2,300	3,300
	シャルピー衝撃試験値 (ノッチ有り, 23℃)		kJ/m ²	3.4	3.4	3.9	3.0	3.1	1.3	3.8	2.6	1.3	1.4
	シャルピー衝撃試験値 (ノッチ無し, 23℃)		kJ/m ²	81	71	66	86	104	33	74	43	33	20
マルチローレート (230℃, 37.3N)		g/10分	2.9	3.5	3.3	3.5	3.6	4.4	3.4	3.0	5.2	2.0	

[0221] 表2より次のことが分かる。

実施例II-6と比較例II-2を比べると、(メタ)アクリル系重合体(A)と(メタ)アクリル系重合体(B)を含む樹脂組成に(メタ)アクリル系重合体(D)を添加することで、ヘイズ値が低下して透明性や表面外観が改良できることがわかる。実施例II-6及び比較例II-2は、比較例II-3と比べると、(メタ)アクリル系重合体(B)の効果で、曲げ弾性率が低く、柔軟性と耐衝撃性が付与され、メルトフローレートの値が大きく優れた成形性を持つことがわかる。

実施例II-1～実施例II-5は、(メタ)アクリル系共重合体(B)に加えて架橋構造を有するゴム状グラフト重合体(C)を含むことで、さらに優れた柔軟性と耐衝撃性が付与されている。実施例II-1～実施例II-5を比較例II-1と比べると、(メタ)アクリル系共重合体(B)の効果で、曲げ弾性率が低く柔軟性と耐衝撃性が付与され、メルトフローレートの値が大きく優れた成形性を持つことがわかる。

また、実施例II-1と実施例II-2～II-3を比べると、ヘイズを抑える効果はP551AよりもP530Aの方が高いことが分かる。実施例II-3と比較して、(メタ)アクリル系重合体(A2)としてMFを使用した実施例II-4と実施例II-5では、さらにヘイズが抑制でき、成形性も改良できている。

実施例II-1～実施例II-6は、参考例II-1と比べて(メタ)アクリル系重合体(D)を含むことでヘイズが低く抑えられていて、優れた透明性を有し良好な外観品質を有する。参考例II-1は、(メタ)アクリル系重合体(D)を含まないため、透明性が十分ではないが、耐衝撃性、成形性には優れている。

(メタ)アクリル系重合体(A)のみの比較例II-3は、透明性には優れるが、曲げ弾性率が高く、柔軟性に劣ると共に、耐衝撃性にも劣る。

産業上の利用可能性

[0222] 第1の発明の樹脂組成物は、(メタ)アクリル系重合体(A)と特定の(

メタ) アクリル系共重合体 (B) と、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体 (C) とを構成成分として含有するので、靱性及び耐衝撃性と成形性に優れている。

第1の発明の成形材料及び成形体は、前記樹脂組成物を成形してなるので、靱性及び耐衝撃性と成形性に優れている。

[0223] 第2の発明の樹脂組成物は、(メタ) アクリル系重合体 (A) と特定の(メタ) アクリル系共重合体 (B) 及び(メタ) アクリル系重合体 (D) とを構成成分として含有するので、柔軟性と成形性、透明性に優れている。

第2の発明の成形材料及び成形体は、前記樹脂組成物を成形してなるので、優れた柔軟性、耐衝撃性、透明性を有し、良好な外観品位を示す成形体を得ることができる。

[0224] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2023年6月21日付で出願された日本特許出願2023-101504、及び2023年6月21日付で出願された日本特許出願2023-101505に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリル系重合体 (A) と、(メタ) アクリル系共重合体 (B) と、架橋構造を有するゴム質グラフト重合体 (C) とを含む樹脂組成物であって、
- 前記 (メタ) アクリル系重合体 (A) がランダム共重合体及び／又は単独重合体であり、
- 前記 (メタ) アクリル系重合体 (A) がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、
- 前記 (メタ) アクリル系共重合体 (B) が重合体 (B1) と重合体 (B2) を含むブロック共重合体及び／又はグラフト共重合体であり、
- 前記重合体 (B1) がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、かつガラス転移温度が0℃以上であり、
- 前記重合体 (B2) がガラス転移温度が0℃未満の重合体である、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記樹脂組成物の合計100質量%に対し、前記 (メタ) アクリル系共重合体 (B) を25質量%以上含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記 (メタ) アクリル系共重合体 (B) のポリメチルメタクリレート換算の質量平均分子量が300,000以上である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ゴム質グラフト重合体 (C) がゴム質部分からなるコアとシェル成分とを含む粒子状のゴムであり、前記ゴム質部分がシリコーン・アクリル複合ゴムである、請求項1から3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記樹脂組成物がさらにランダム共重合体及び／又は単独重合体である (メタ) アクリル系重合体 (D) を含み、
- 前記 (メタ) アクリル系重合体 (A) がメチルメタクリレート由来

の繰り返し単位を50質量%以上含み、且つ質量平均分子量が50,000~200,000であり、

前記(メタ)アクリル系重合体(D)がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、且つ質量平均分子量が500,000以上であり、

前記(メタ)アクリル系重合体(D)を前記樹脂組成物の合計100質量%に対し、0.2~15質量%含有する、請求項1から4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項6]

(メタ)アクリル系重合体(A)、(メタ)アクリル系共重合体(B)及び(メタ)アクリル系重合体(D)を含む樹脂組成物であって、

前記(メタ)アクリル系重合体(A)及び(メタ)アクリル系重合体(D)がランダム共重合体及び/又は単独重合体であり、

前記(メタ)アクリル系重合体(A)がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、且つ質量平均分子量が50,000~200,000であり、

前記(メタ)アクリル系共重合体(B)がブロック共重合体及び/又はグラフト共重合体であり、

前記(メタ)アクリル系重合体(D)がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、且つ質量平均分子量が500,000以上であり、

前記(メタ)アクリル系重合体(D)を前記樹脂組成物の合計100質量%に対し、0.2~15質量%含有する、樹脂組成物。

[請求項7]

前記(メタ)アクリル系重合体(A)が、JIS K7210又はISO 1133に準拠し、230℃、37.3Nの条件で測定したメルトフローレートが7.0g/10分以上である(メタ)アクリル系重合体(A2)を含み、

前記(メタ)アクリル系重合体(A2)を前記樹脂組成物の合計1

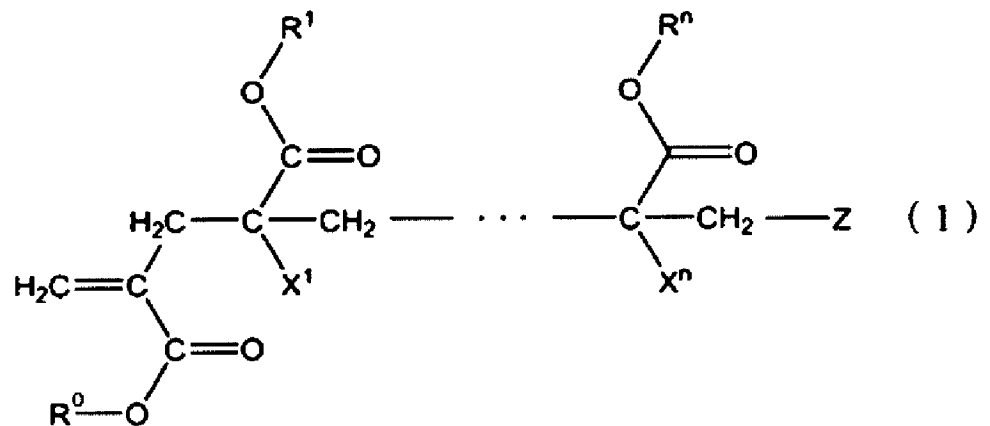
00質量%対し、3～15質量%含有する、請求項6に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記(メタ)アクリル系共重合体(B)がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含む重合体(B1)を含む、請求項6又は7に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記樹脂組成物が、さらに架橋構造を有するゴム質グラフト重合体(C)を含む、請求項6から8のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 前記(メタ)アクリル系共重合体(B)が下記一般式(1)で表されるマクロモノマー(b1)由来の構成単位を含む、請求項1から9のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[化1]



(式(1)中、 $R^0 \sim R^n$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基である。 $X^1 \sim X^n$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 Z は、末端基である。 n は、1～10、000の自然数である。)

[請求項11] 請求項1から10のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む成形材料。

[請求項12] 射出成形用成形材料の成形材料である、請求項11に記載の成形材料。

[請求項13] 請求項11又は12に記載の成形材料を用いた、成形体。

- [請求項14] 請求項 1 3 に記載の成形体を含む、車両用部品。
- [請求項15] 請求項 1 3 に記載の成形体を含む、車両外装部品。
- [請求項16] 請求項 1 3 に記載の成形体を含む、住宅設備部材。
- [請求項17] 請求項 1 3 に記載の成形体を含む、光学部材。
- [請求項18] 請求項 1 3 に記載の成形体を含む、医療用部材。
- [請求項19] 請求項 1 3 に記載の成形体を含む、容器。
- [請求項20] 押出成形用成形材料である、請求項 1 1 に記載の成形材料。
- [請求項21] 請求項 1 1 又は請求項 2 0 に記載の成形材料を含む、成形体。
- [請求項22] 請求項 2 1 に記載の成形体を含む、フィルム。
- [請求項23] 請求項 2 1 に記載の成形体を含む、光学フィルム。
- [請求項24] 請求項 2 1 に記載の成形体を含む、画像表示装置。
- [請求項25] 請求項 2 1 に記載の成形体を含む、住宅設備用フィルム。
- [請求項26] 請求項 2 1 に記載の成形体を含む、車両用部品。
- [請求項27] 請求項 2 1 に記載の成形体を含む、車両外装部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 33/12</i> (2006.01)i; <i>C08F 290/04</i> (2006.01)i; <i>C08L 51/04</i> (2006.01)i; <i>C08L 51/06</i> (2006.01)i FI: C08L33/12; C08F290/04; C08L51/06; C08L51/04		
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) C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-159023 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 11 October 2018 (2018-10-11) claims, paragraphs [0004], [0022], [0052], [0058], [0064], [0083], [0086], example 3	1-27
Y	JP 2018-159010 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 11 October 2018 (2018-10-11) claims, paragraphs [0014], [0057], [0065], example 4	1-27
X	JP 2019-11427 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 24 January 2019 (2019-01-24) claims, paragraphs [0005], [0010]-[0014], [0034], [0048], [0056], [0060], [0061], example 1	1-3, 10-27
Y		4-9
Y	WO 2015/076398 A1 (KURARAY CO., LTD.) 28 May 2015 (2015-05-28) claims, paragraphs [0025], [0054], [0059], example 5	1-9, 11-27
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 09 August 2024		Date of mailing of the international search report 03 September 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021885

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-27576 B2 (ROHM AND HAAS CO.) 22 July 1980 (1980-07-22) claims, examples	1-27
Y	WO 2014/208716 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 31 December 2014 (2014-12-31) claims, paragraphs [0001], [0133]-[0135], [0194], examples	1-27
Y	JP 2015-172185 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 01 October 2015 (2015-10-01) claims, paragraphs [0007], [0110], [0111], examples	1-27
Y	JP 2016-180119 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 13 October 2016 (2016-10-13) claims, paragraphs [0002], [0158], [0159]	1-27
Y	JP 2009-256509 A (KANEKA CORP.) 05 November 2009 (2009-11-05) claims, paragraph [0015], examples	5-9
Y	JP 2018-154678 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 04 October 2018 (2018-10-04) claims, paragraphs [0023]-[0025], examples	5-9
X	WO 2017/179415 A1 (KURARAY CO., LTD.) 19 October 2017 (2017-10-19) claims, paragraphs [0014]-[0039], examples 1-9	6-8, 11-27
Y		1-9
X	JP 2017-78168 A (KURARAY CO., LTD.) 27 April 2017 (2017-04-27) claims, paragraphs [0009]-[0043], [0048], examples 1-4	6-8, 11-27
Y		1-5, 9
X	JP 2013-43964 A (KURARAY CO., LTD.) 04 March 2013 (2013-03-04) claims, paragraphs [0015]-[0038], examples 3-5	6-8, 11-27
Y		1-5, 9

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- Invention 1: Invention in claims 1-5, and Invention in parts referring to any of claims 1-5 in claims 10-27
- Invention 2: Invention in claims 6-9, and Invention in parts referring to any of claims 6-9 in claims 10-27

Invention 1 and invention 2 share the common feature of a “resin composition comprising a (meth)acrylic-based polymer (A) and the (meth)acrylic-based polymer (B), wherein the (meth)acrylic-based polymer (A) contains 50 mass% or more of repeating units derived from methyl methacrylate, and the (meth)acrylic-based polymer (B) is a block copolymer and/or a graft copolymer.” However, this feature is disclosed in documents 1-4, and thus lacks novelty. Accordingly, there are no other same or corresponding special technical features between invention 1 and invention 2. Therefore, invention 1 and invention 2 do not comply with the unity of invention.

1. JP2018-159023A 2. JP2018-159010A 3. JP2019-11427A 4. WO2015/076398A1

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/021885

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-159023	A	11 October 2018	(Family: none)	
JP	2018-159010	A	11 October 2018	(Family: none)	
JP	2019-11427	A	24 January 2019	(Family: none)	
WO	2015/076398	A1	28 May 2015	US 2017/0158830 A1	
				claims, paragraphs [0028], [0063], [0071], example 5	
				EP 3075780 A1	
				CN 105764981 A	
				KR 10-2016-0090793 A	
				TW 201529683 A	
JP	55-27576	B2	22 July 1980	US 3793402 A	
				claims, examples	
WO	2014/208716	A1	31 December 2014	US 2016/0137836 A1	
				claims, paragraphs [0001], [0194]-[0198], [0264], examples	
				EP 3015484 A1	
				KR 10-2016-0014668 A	
				CN 105492476 A	
				TW 201512250 A	
JP	2015-172185	A	01 October 2015	(Family: none)	
JP	2016-180119	A	13 October 2016	(Family: none)	
JP	2009-256509	A	05 November 2009	(Family: none)	
JP	2018-154678	A	04 October 2018	(Family: none)	
WO	2017/179415	A1	19 October 2017	TW 201807052 A	
JP	2017-78168	A	27 April 2017	(Family: none)	
JP	2013-43964	A	04 March 2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 33/12(2006.01)i; C08F 290/04(2006.01)i; C08L 51/04(2006.01)i; C08L 51/06(2006.01)i FI: C08L33/12; C08F290/04; C08L51/06; C08L51/04		
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）） C08L 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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）		
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
Y	JP 2018-159023 A (三菱ケミカル株式会社) 11.10.2018 (2018-10-11) 特許請求の範囲、[0004][0022][0052][0058][0064][0083][0086]、実施例3	1-27
Y	JP 2018-159010 A (三菱ケミカル株式会社) 11.10.2018 (2018-10-11) 特許請求の範囲、[0014][0057][0065]、実施例4	1-27
X	JP 2019-11427 A (住友化学株式会社) 24.01.2019 (2019-01-24) 特許請求の範囲、[0005][0010]-[0014][0034][0048][0056][0060][0061]、実施 例1	1-3, 10-27
Y		4-9
Y	WO 2015/076398 A1 (株式会社クラレ) 28.05.2015 (2015-05-28) 特許請求の範囲、[0025][0054][0059]、実施例5	1-9, 11-27
A	JP 55-27576 B2 (ローム・アンド・ハース・カンパニー) 22.07.1980 (1980-07- 22) 特許請求の範囲、実施例	1-27
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵 触するものではなく、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	09. 08. 2024	国際調査報告の発送日 03. 09. 2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4W 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	WO 2014/208716 A1 (三菱レイヨン株式会社) 31.12.2014 (2014 - 12 - 31) 特許請求の範囲、[0001][0133]-[0135][0194]、実施例	1-27
Y	JP 2015-172185 A (三菱レイヨン株式会社) 01.10.2015 (2015 - 10 - 01) 特許請求の範囲、[0007][0110][0111]、実施例	1-27
Y	JP 2016-180119 A (三菱レイヨン株式会社) 13.10.2016 (2016 - 10 - 13) 特許請求の範囲、[0002][0158][0159]	1-27
Y	JP 2009-256509 A (株式会社カネカ) 05.11.2009 (2009 - 11 - 05) 特許請求の範囲、[0015]、実施例	5-9
Y	JP 2018-154678 A (三菱ケミカル株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 特許請求の範囲、[0023]-[0025]、実施例	5-9
X	WO 2017/179415 A1 (株式会社クラレ) 19.10.2017 (2017 - 10 - 19) 特許請求の範囲、[0014]-[0039]、実施例1-9	6-8, 11-27
Y		1-9
X	JP 2017-78168 A (株式会社クラレ) 27.04.2017 (2017 - 04 - 27) 特許請求の範囲、[0009]-[0043][0048]、実施例1-4	6-8, 11-27
Y		1-5, 9
X	JP 2013-43964 A (株式会社クラレ) 04.03.2013 (2013 - 03 - 04) 特許請求の範囲、[0015]-[0038]、実施例3-5	6-8, 11-27
Y		1-5, 9

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

- ・ 発明1：請求項1－5に係る発明、請求項10－27の請求項1－5に係る部分の発明
- ・ 発明2：請求項6－9に係る発明、請求項10－27の請求項6－9に係る部分の発明

発明1と発明2とに共通する事項は、「(メタ)アクリル系重合体(A)と、(メタ)アクリル系重合体(B)とを含む樹脂組成物であって、前記(メタ)アクリル系重合体(A)がメチルメタクリレート由来の繰り返し単位を50質量%以上含み、前記(メタ)アクリル系重合体(B)がブロック共重合体及び/又はグラフト共重合体である樹脂組成物。」であるが、かかる事項は文献1－4に記載されており新規ではない。してみると、発明1と発明2との間に特別な技術的特徴と考えられる同一又は対応する事項が存在しない。以上のとおりであるから、発明1、2は、互いに単一性を満たさない。

1. JP2018-159023A 2. JP2018-159010A 3. JP2019-11427A 4. W02015/076398A1

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/021885

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-159023 A	11.10.2018	(ファミリーなし)	
JP 2018-159010 A	11.10.2018	(ファミリーなし)	
JP 2019-11427 A	24.01.2019	(ファミリーなし)	
WO 2015/076398 A1	28.05.2015	US 2017/0158830 A1 特許請求の範囲、[0028] [0063][0071]、実施例5 EP 3075780 A1 CN 105764981 A KR 10-2016-0090793 A TW 201529683 A	
JP 55-27576 B2	22.07.1980	US 3793402 A 特許請求の範囲、実施例	
WO 2014/208716 A1	31.12.2014	US 2016/0137836 A1 特許請求の範囲、[0001] [0194]-[0198][0264]、実施例 EP 3015484 A1 KR 10-2016-0014668 A CN 105492476 A TW 201512250 A	
JP 2015-172185 A	01.10.2015	(ファミリーなし)	
JP 2016-180119 A	13.10.2016	(ファミリーなし)	
JP 2009-256509 A	05.11.2009	(ファミリーなし)	
JP 2018-154678 A	04.10.2018	(ファミリーなし)	
WO 2017/179415 A1	19.10.2017	TW 201807052 A	
JP 2017-78168 A	27.04.2017	(ファミリーなし)	
JP 2013-43964 A	04.03.2013	(ファミリーなし)	