

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-292811

(P2004-292811A)

(43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08F 8/48

C08F 220/00

F I

C08F 8/48

C08F 220/00

テーマコード (参考)

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2004-70040 (P2004-70040)  
 (22) 出願日 平成16年3月12日 (2004.3.12)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-66497 (P2003-66497)  
 (32) 優先日 平成15年3月12日 (2003.3.12)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. レーザーディスク

(71) 出願人 000003159  
 東レ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
 (72) 発明者 松本 英樹  
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
 レ株式会社名古屋事業場内  
 (72) 発明者 田中 明子  
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
 レ株式会社名古屋事業場内  
 (72) 発明者 山中 亨  
 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
 レ株式会社名古屋事業場内

Fターム(参考) 4J100 AJ01Q AJ02Q AL02P AL03P AL04P  
 BC53H BC55H CA04 CA05 DA01  
 DA25 HA39 HA42 HE44 HG12  
 JA32 JA33

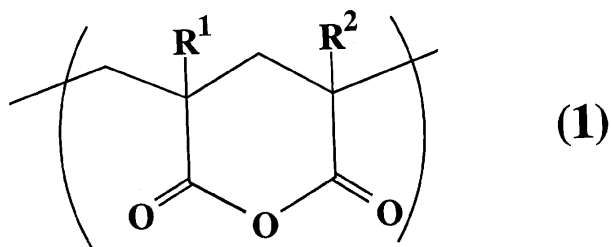
(54) 【発明の名称】 熱可塑性重合体、その製造方法、熱可塑性樹脂組成物および成形品

## (57) 【要約】

【課題】 高度な無色透明性を有し、かつ耐熱性、成形性、光学等方性、耐溶剤性に優れた熱可塑性重合体およびその製造方法と該熱可塑性重合体からなる成形品を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるグルタル酸無水物含有単位を含有し、重量平均分子量が3万～15万であり、かつガラス転移温度が130℃以上である熱可塑性重合体、その製造方法ならびにそれを含有してなる熱可塑性樹脂組成物およびそれらの成形品。

【化1】



(上記式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。)

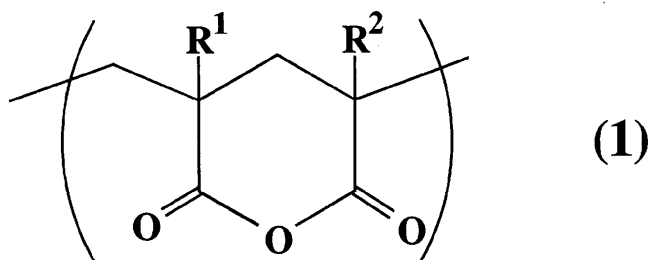
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるグルタル酸無水物含有単位を含有し、重量平均分子量が3万～15万であり、かつガラス転移温度が130℃以上である熱可塑性重合体。

## 【化 1】



10

(上記式中、R¹、R²は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。)

## 【請求項 2】

熱可塑性重合体が、(i)上記一般式(1)で表されるグルタル酸無水物含有単位25～50重量%、(ii)不飽和カルボン酸アルキルエステル単位50～75重量%を有する共重合体である請求項1記載の熱可塑性重合体。

## 【請求項 3】

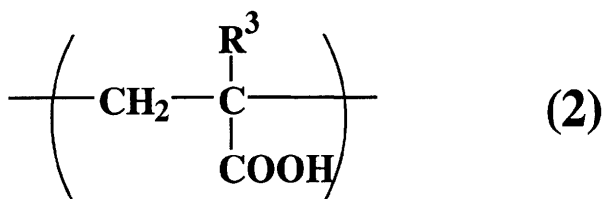
熱可塑性重合体が、上記(i)(ii)の単位にさらに、(iii)不飽和カルボン酸単位を10重量%以下、および/または、(iv)その他のビニル系単量体単位を10重量%以下有する共重合体である請求項2記載の熱可塑性重合体。

20

## 【請求項 4】

前記不飽和カルボン酸単位(iii)は、下記一般式(2)で表される構造を有する請求項3記載の熱可塑性重合体。

## 【化 2】



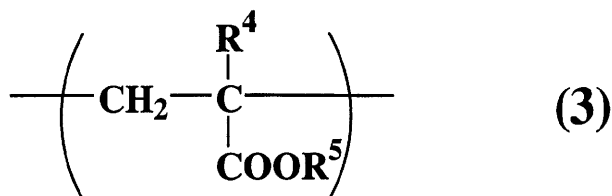
30

(ただし、R³は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表す)

## 【請求項 5】

前記不飽和カルボン酸アルキルエステル単位(ii)は、下記一般式(3)で表される構造を有する請求項2または3記載の熱可塑性重合体。

## 【化 3】



40

(ただし、R⁴は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表し、R⁵は炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は1個以上炭素数以下の数の水酸基若しくはハロゲンで置換された炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基を示す)

## 【請求項 6】

50

不飽和カルボン酸単量体および不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体を含む単量体混合物を共重合して重量平均分子量が3万～15万の共重合体(A)を得、次いでこの共重合体(a)を加熱して(イ)脱水及び/又は(ロ)脱アルコール反応を行うことにより、請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体を製造する製造方法。

【請求項7】

不飽和カルボン酸単量体および不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体を含む単量体混合物100重量部に対して、アルキルメルカプタンを1.0～3.0重量部添加し、共重合体(a)を得ることを特徴とする請求項6記載の製造方法。

【請求項8】

前記共重合体(a)を95以下の重合温度で得ることを特徴とする請求項6または7記載の製造方法。 10

【請求項9】

前記共重合体(a)100重量部に対して、アルカリ金属化合物を0.001～1重量部添加し、180～300で加熱することにより、(イ)脱水及び/又は(ロ)脱アルコール反応を行うことを特徴とする請求項6～8のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】

(A)請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性重合体100重量部に対して、(B)充填剤1～100重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】

請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性重合体または請求項10に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性、無色透明性、流動性に極めて優れた熱可塑性重合体及びその製造方法と該熱可塑性重合体からなる成形品に関するもの、並びに耐熱性、機械特性に極めて優れた熱可塑性樹脂組成物と該熱可塑性樹脂組成物からなる成形品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリメタクリル酸メチル(以下P M M Aと称する)やポリカーボネート(以下P Cと称する)といった非晶性樹脂は、その透明性や寸法安定性を活かし、光学材料、家庭電気機器、O A 機器および自動車などの各部品を始めとする広範な分野で使用されている。 30

【0003】

近年、これらの樹脂は、特に光学レンズ、プリズム、ミラー、光ディスク、光ファイバー、液晶ディスプレイ用シート・フィルム、導光板などの、より高性能な光学材料にも幅広く使用されるようになっており、樹脂に要求される光学特性や成形加工性、耐熱性もより高度なものになっている。

【0004】

また現在、これらの透明樹脂は、テールランプやヘッドランプといった自動車等の灯具部材としても使用されているが、近年、車内空間を大きくするためやガソリン燃費を改良するために、テールランプレンズやインナーレンズ、ヘッドランプ、シールドビーム等の各種レンズと光源の間隔を小さくすること、部品の薄肉化が図られる傾向にあり、優れた成形加工性が要求されるようになってきている。また、車両は過酷な条件下で使用されるため、高温多湿下での形状変化が小さいことや、優れた耐傷性、耐候性、耐油性も要求される。 40

【0005】

しかしながら、P M M A樹脂は、優れた透明性、耐候性を有するものの、耐熱性が十分ではないといった問題があった。一方、P C樹脂は、耐熱性、耐衝撃性に優れるものの、光学的歪みである複屈折率が大きく、成形物に光学的異方性が生じること、成形加工性、耐傷性、耐油性に著しく劣るといった問題があった。 50

## 【 0 0 0 6 】

そのため、P M M Aの耐熱性を改良する目的で、耐熱性付与成分としてマレイミド系単量体あるいは無水マレイン酸単量体等を導入した樹脂が開発されている。しかし、マレイミド系単量体は高価であると同時に反応性が低く、無水マレイン酸は熱安定性が悪いという問題があった。

## 【 0 0 0 7 】

これらの問題点を解決する方法として、不飽和カルボン酸単量体単位を含有する共重合体を押出機を用いて加熱して環化反応させることにより得られるグルタル酸無水物含有単位を含有する共重合体が開示されている。(特許文献1, 2参照)しかしながら、これら特許文献に開示された不飽和カルボン酸単量体単位を含有する共重合体は、不飽和カルボン酸単量体単位を含有する共重合体の重合過程におけるアルキルメルカプタン等の連鎖移動剤の添加量が少なく、該共重合体は高分子量化して溶融粘度が高くなるため、それに続く押出機内での環化反応の際、極度な剪断発熱を避けることができず、かくして得られるグルタル酸無水物単位を有する共重合体は著しく着色することが本発明者らの検討により判明した。

10

## 【 0 0 0 8 】

また、不飽和カルボン酸単量体単位を含有する重合体溶液を真空下で加熱することによりグルタル酸無水物含有単位を含有する共重合体を製造する方法が開示されている(特許文献3, 4, 5参照)。しかし、これら公報に記載されている方法においても、上記特許文献1, 2の場合と同様、極めて高分子量の共重合体しか得られておらず、重合体を溶液のまま真空下で加熱しても、得られるグルタル酸無水物単位を含有する共重合体の着色抑制効果は十分ではなく、近年のより高度な無色性の要求を満たすものではなかった。

20

## 【 0 0 0 9 】

また、これらに開示されているグルタル酸無水物含有単位を含有する共重合体は、流動性に劣り、近年要求される高度な成形加工性を満たすものではなかった。

## 【 0 0 1 0 】

また、機械特性を改良する方法として、グルタル酸無水物単位を含有する共重合体に、ガラス繊維を添加する方法が開示されている(特許文献6参照)。しかしながら、これら特許文献に開示された方法においても、上記特許文献1, 2の場合と同様、高分子量体のため、溶融粘度が高く、著しく着色するという問題があり、さらに、ガラス繊維を配合し溶融混練する際も、該共重合体が高粘度であるため、ガラス繊維の破損が大きく、十分な機械特性が得られないといった問題点を有していた。

30

【特許文献1】特開昭49-85184号公報(第1-2頁、実施例)

【特許文献2】特開平1-103612号公報(第1-2頁、実施例)

【特許文献3】特開昭58-217501号公報(第1-2頁、実施例)

【特許文献4】特開昭60-120707号公報(第1-2頁、実施例)

【特許文献5】特開平1-279911号公報(第1-2頁、実施例)

【特許文献6】特開昭60-115649号公報(第1-2頁、実施例)

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

40

## 【 0 0 1 1 】

したがって本発明は、高度な耐熱性を有すると同時に、加熱によって共重合体中にグルタル酸無水物含有単位を生成させる際の着色が抑制され、近年要求されている高度な無色透明性、成形性(流動性)を有し、複屈折率が小さく、耐溶剤性をも有する熱可塑性重合体およびその製造方法と該熱可塑性重合体からなる成形品、ならびに該熱可塑性重合体を含有してなる熱可塑性樹脂組成物および該熱可塑性樹脂組成物からなる成形品を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 2 】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の分子量であるグルタ

50

ル酸無水物単位を含有する熱可塑性重合体とすることにより、着色が顕著に抑制でき、従来の知見では成し得ることができなかった高度な無色透明性を達成し、かつ耐熱性、成形性に優れた熱可塑性重合体を製造可能であることを見出し、本発明に到達した。

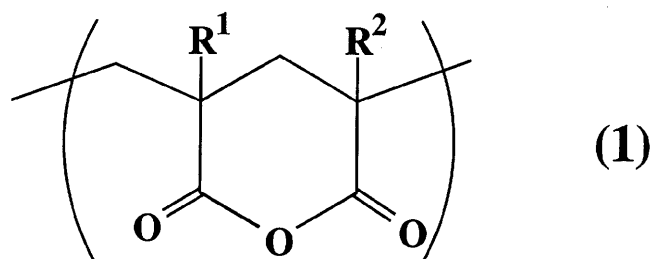
【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明は、

〔 1 〕 下記一般式 ( 1 ) で表されるグルタル酸無水物含有単位を含有し、重量平均分子量が 5 万 ~ 1 5 万であり、かつガラス転移温度が 1 3 0 以上である熱可塑性重合体、

【 0 0 1 4 】

【 化 1 】



10

【 0 0 1 5 】

( 上記式中、 R<sup>1</sup>、 R<sup>2</sup> は、同一または相異なる水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。 )

20

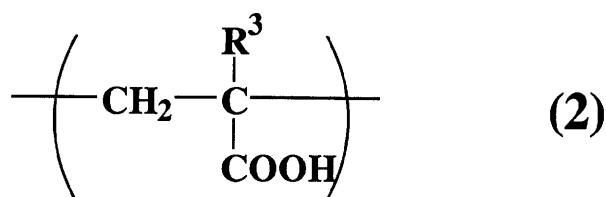
〔 2 〕 熱可塑性重合体が、 ( i ) 上記一般式 ( 1 ) で表されるグルタル酸無水物含有単位 2 5 ~ 5 0 重量 %、 ( ii ) 不飽和カルボン酸アルキルエステル単位 5 0 ~ 7 5 重量 % を有する共重合体である前記〔 1 〕の熱可塑性重合体、

〔 3 〕 熱可塑性重合体が、上記 ( i ) ( ii ) の単位にさらに、 ( iii ) 不飽和カルボン酸単位を 1 0 重量 % 以下、および / または、 ( iv ) その他のビニル系単量体単位を 1 0 重量 % 以下有する共重合体である前記〔 2 〕の熱可塑性重合体、

〔 4 〕 前記不飽和カルボン酸単位 ( iii ) は、下記一般式 ( 2 ) で表される構造を有する前記〔 3 〕の熱可塑性重合体、

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



30

【 0 0 1 7 】

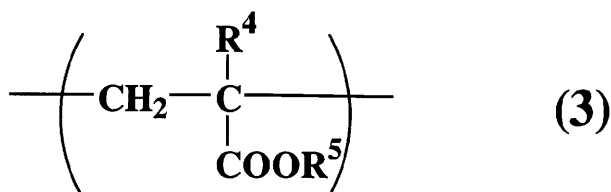
( ただし、 R<sup>3</sup> は水素又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す )

〔 5 〕 前記不飽和カルボン酸アルキルエステル単位 ( ii ) は、下記一般式 ( 3 ) で表される構造を有する前記〔 2 〕または〔 3 〕の熱可塑性重合体である。

40

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



50

## 【 0 0 1 9 】

(ただし、 $R^4$ は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 $R^5$ は炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は1個以上炭素数以下の数の水酸基若しくはハロゲンで置換された炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基を示す)。

## 【 0 0 2 0 】

また本発明は、

[ 6 ] 不飽和カルボン酸単量体および不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体を含む単量体混合物を共重合して重量平均分子量が3万～15万の共重合体 ( a ) を得、次いでこの共重合体 ( a ) を加熱して ( イ ) 脱水及び / 又は ( ロ ) 脱アルコール反応を行うことにより、前記 [ 1 ] ～ [ 5 ] のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体を製造する製造方法、

10

[ 7 ] 不飽和カルボン酸単量体および不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体を含む単量体混合物100重量部に対して、アルキルメルカプタンを1.0～3.0重量部添加し、共重合体 ( a ) を得ることを特徴とする前記 [ 6 ] 記載の製造方法、

[ 8 ] 前記共重合体 ( a ) を95 以下の重合温度で得ることを特徴とする前記 [ 6 ] または [ 7 ] 記載の製造方法、

[ 9 ] 前記共重合体 ( a ) 100重量部に対して、アルカリ金属化合物を0.001～1重量部添加し、180～300 で加熱することにより、( イ ) 脱水及び / 又は ( ロ ) 脱アルコール反応を行うことを特徴とする前記 [ 6 ] ～ [ 8 ] のいずれか1項に記載の製造方法である。

## 【 0 0 2 1 】

20

また本発明は、

[ 1 0 ] ( A ) 前記 [ 1 ] ～ [ 5 ] のいずれかに記載の熱可塑性重合体100重量部に対して、( B ) 充填剤1～100重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物である。

## 【 0 0 2 2 】

また本発明は、

[ 1 1 ] 前記 [ 1 ] ～ [ 5 ] のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体または前記 [ 1 0 ] に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品である。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 3 】

本発明により、高度な耐熱性を有すると同時に、加熱によって共重合体中にグルタル酸無水物含有単位を生成させる際の着色が抑制され、近年要求されている高度な無色透明性、成形性 ( 流動性 ) を有し、複屈折率が小さく、耐溶剤性をも有する熱可塑性重合体を得られるようになった。また、この熱可塑性重合体を配合して得られる組成物は耐熱性、機械的性質に優れた成型品を与えることができる。

30

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 2 4 】

以下、本発明の熱可塑性重合体について具体的に説明する。

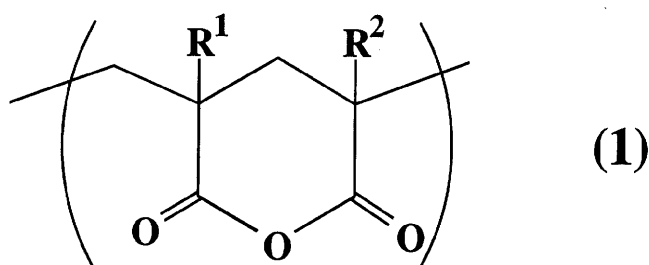
## 【 0 0 2 5 】

本発明の熱可塑性重合体とは、上記のごとく、下記一般式 ( 1 )

## 【 0 0 2 6 】

40

## 【 化 4 】



## 【 0 0 2 7 】

50

(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。)

で表されるグルタル酸無水物含有単位を含有する熱可塑性重合体((A)熱可塑性重合体)である。中でも(i)上記一般式(1)で表されるグルタル酸無水物含有単位、(ii)不飽和カルボン酸アルキルエステル単位を有する共重合体若しくは上記単位に(iii)不飽和カルボン酸単位を有する共重合体又は上記(i)(ii)若しくは上記(i)(ii)(iii)の単位にさらに(iv)その他のビニル系単量体単位を有する共重合体が好ましい。

【0028】

また、本発明の熱可塑性重合体はガラス転移温度( $T_g$ )が130以上であることが耐熱性の面で必要である。尚、ここでいうガラス転移温度とは、示差走査熱量測定器(Perrkin Elmer社製DSC-7型)を用いて、昇温速度20/分で測定したガラス転移温度( $T_g$ )である。

【0029】

また本発明の熱可塑性重合体は、重量平均分子量が3万～15万であることが必要であり、好ましくは5万～13万、より好ましくは7万～11万である。尚、本発明でいう重量平均分子量とは、多角度光散乱ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC-MALLS)で測定した絶対分子量での重量平均分子量を示す。

【0030】

また、本発明の熱可塑性重合体は、上記の特定範囲の分子量特性を有することにより、成形品の色調が大幅に改良され、黄色度(Yellowness Index)の値が5以下の色調に優れた成形品が得られることを見出した。尚、ここでいう黄色度(Yellowness Index)とは、上記熱可塑性重合体のガラス転移温度+140で射出成形し得た厚さ2mm成形品をJIS-K7103に従い、SMカラーコンピューター(スガ試験機社製)を用いて測定したYI値である。

【0031】

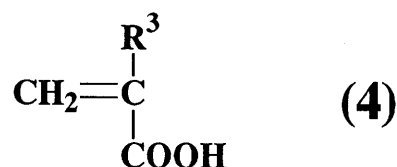
このような本発明の上記一般式(1)で表されるグルタル酸無水物単位を含有する熱可塑性重合体は、基本的には以下に示す方法により製造することができる。すなわち、後の加熱工程により上記一般式(1)で表されるグルタル酸無水物含有単位(i)を与える不飽和カルボン酸単量体及び不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体と、前記その他のビニル系単量体単位(iv)を含む場合には該単位を与えるビニル系単量体とを共重合させ、共重合体(a)とした後、かかる共重合体(a)を適当な触媒の存在下あるいは非存在下で加熱し(イ)脱アルコール及び/又は(ロ)脱水による分子内環化反応を行わせることにより製造することができる。この場合、典型的には、共重合体(a)を加熱することにより2単位の不飽和カルボン酸単位(iii)のカルボキシル基が脱水されて、あるいは、隣接する不飽和カルボン酸単位(iii)と不飽和カルボン酸アルキルエステル単位(ii)からアルコールの脱離により1単位の前記グルタル酸含有無水物単位が生成される。

【0032】

この際に用いられる不飽和カルボン酸単量体としては特に制限はなく、他のビニル化合物と共重合させることが可能ないずれの不飽和カルボン酸単量体も使用可能である。好ましい不飽和カルボン酸単量体として、下記一般式(4)

【0033】

【化5】



【0034】

10

20

30

40

50

(ただし、 $R^3$ は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表す)

で表される化合物、マレイン酸、及びさらには無水マレイン酸の加水分解物などが挙げられるが、特に熱安定性が優れる点でアクリル酸、メタクリル酸が好ましく、より好ましくはメタクリル酸である。これらはその1種または2種以上用いることができる。なお、上記一般式(4)で表される不飽和カルボン酸単量体は、共重合すると上記一般式(2)で表される構造の不飽和カルボン酸単位を与える。

【0035】

また不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体としては特に制限はないが、好ましい例として、下記一般式(5)で表されるものを挙げるることができる。

【0036】

【化6】



【0037】

(ただし、 $R^4$ は水素又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 $R^5$ は炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は1個以上炭素数以下の数の水酸基若しくはハロゲンで置換された炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基を示す)

これらのうち、炭素数1～6の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は置換基を有する該炭化水素基を持つアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルが特に好適である。なお、上記一般式(5)で表される不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体は、共重合すると上記一般式(3)で表される構造の不飽和カルボン酸アルキルエステル単位を与える。

【0038】

不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体の好ましい具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシルおよび(メタ)アクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチルなどが挙げられ、なかでもメタクリル酸メチルが最も好ましく用いられる。これらはその1種または2種以上を用いることができる。

【0039】

また、本発明で用いる共重合体(a)の製造においては、本発明の効果を損なわない範囲で、その他のビニル系単量体を用いてもかまわない。その他のビニル系単量体の好ましい具体例としては、スチレン、-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-エチルスチレンおよびp-t-ブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、p-グリシジルスチレン、無水マレイン酸、無水イタコン酸、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、プトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、

10

20

30

40

50



N - ビニルジエチルアミン、N - アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N - メチルアリルアミン、p - アミノスチレン、2 - イソプロペニル - オキサゾリン、2 - ビニル - オキサゾリン、2 - アクロイル - オキサゾリンおよび2 - スチリル - オキサゾリンなどを挙げることができるが、透明性、複屈折率、耐薬品性の点で芳香環を含まない単量体がより好ましく使用できる。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

#### 【0040】

共重合体(a)の重合方法については、基本的にはラジカル重合による、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の重合方法を用いることができるが、不純物がより少ない点で溶液重合、塊状重合、懸濁重合が特に好ましい。

10

#### 【0041】

重合温度については、特に制限はないが、分子量の精密制御および色調の観点から、不飽和カルボン酸単量体および不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体を含む単量体混合物を95以下の重合温度で重合することことが好ましい。さらに加熱処理後の着色をより抑制するために好ましい重合温度は85以下であり、特に好ましくは75以下である。また、重合温度の下限は、重合が進行する温度であれば、特に制限はないが、重合速度を考慮した生産性の面から、通常50以上、好ましくは60以上である。重合収率あるいは重合速度を向上させる目的で、重合進行に従い重合温度を昇温することも可能であるが、この場合も昇温する上限温度は95以下に制御することが好ましく、重合開始温度も75以下の比較的低温で行うことが好ましい。また重合時間は、必要な重合度を得るのに十分な時間であれば特に制限はないが、生産効率の点から60～360分間の範囲が好ましく、90～180分間の範囲が特に好ましい。

20

#### 【0042】

本発明において、共重合体(a)の製造時に用いられるこれらの単量体混合物の好ましい割合は、該単量体混合物を100重量%として、不飽和カルボン酸系単量体が15～50重量%、より好ましくは20～45重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体は好ましくは50～85重量%、より好ましくは55～80重量%、これらに共重合可能な他のビニル系単量体を用いる場合、その好ましい割合は0～35重量%であり、より好ましい割合は0～10重量%である。

#### 【0043】

不飽和カルボン酸系単量体量が15重量%未満の場合には、共重合体(a)の加熱による上記一般式(1)で表されるグルタル酸含有無水物単位の生成量が少なくなり、耐熱性向上効果が小さくなる傾向がある。一方、不飽和カルボン酸系単量体量が50重量%を超える場合には、共重合体(a)の加熱による環化反応後に、不飽和カルボン酸単位が多量に残存する傾向があり、無色透明性、滞留安定性が低下する傾向がある。

30

#### 【0044】

また、本発明の無色透明性、成形加工性に優れた熱可塑性重合体は、重量平均分子量が特定の5万～15万であることが必要である。このような分子量を有する熱可塑性重合体は、共重合体(a)の製造時に、共重合体(a)を所望の分子量、すなわち重量平均分子量で3万～15万に予め制御しておくことにより、達成することができる。重量平均分子量が、15万を越える場合、後工程の加熱脱気時に着色する傾向が見られる。一方、重量平均分子量が、3万未満の場合、成形品の機械的強度が低下する傾向が見られる。

40

#### 【0045】

また、分子量分布の多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、1.0～2.0である場合が好ましく、より好ましくは、1.0～1.8である。一方、分子量分布の多分散度が、2.0以上である場合、加熱脱気後の成形品の色調悪化が見られるとともに、成形品中に未溶融ポリマーが異物として残存する傾向が見られるため、好ましくない。

#### 【0046】

共重合体(a)の分子量制御方法については、特に制限はなく、例えば通常公知の技術を適用することができる。例えば、アゾ化合物、過酸化物等のラジカル重合開始剤の添加

50

量、あるいはアルキルメルカプタン、四塩化炭素、四臭化炭素、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、トリエチルアミン等の連鎖移動剤の添加量等により、制御することができる。特に、重合の安定性、取り扱いの容易さ等から、連鎖移動剤であるアルキルメルカプタンの添加量を制御する方法が好ましく使用することができる。アルキルメルカプタンの添加量を増すと、分子量は小さくなり、添加量を減すると分子量は大きくなる傾向にある。さらに、本発明では、重合温度も併せて制御することにより、分子量のみならず、その多分散度を含め、より高度な分子量制御が可能となり、その効果として、加熱脱気後の成形品の無色透明性、および成形品中の異物量低減が可能であることを見出した。重合温度を90以下に制御すると、多分散度は小さくなり、90を越える温度にすると、多分散度は大きくなる傾向にある。

10

#### 【0047】

本発明に使用されるアルキルメルカプタンとしては、例えば、n - オクチルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタン、n - テトラデシルメルカプタン、n - オクタデシルメルカプタン等が挙げられ、なかでもt - ドデシルメルカプタン、n - ドデシルメルカプタンが好ましく用いられる。

#### 【0048】

これらアルキルメルカプタンの添加量としては、本発明の特定の分子量に制御するものであれば、特に制限はなく、共重合する単量体種により、その添加量は異なるが、通常、単量体混合物の全量100重量部に対して、0.3～5.0重量部であり、好ましくは、0.8～5.0重量部であり、さらに好ましくは0.9～4.0重量部、より好ましくは1.0～3.0重量部である。例えば、t - ドデシルメルカプタンを使用する場合には、1.0～3.0重量部の範囲で特に有効であり、n - ドデシルメルカプタンを使用する場合には、0.6～2.0重量部の範囲で特に有効である。

20

#### 【0049】

本発明における共重合体(a)を加熱し、(イ)脱水および/または(ロ)脱アルコールにより分子内環化反応を行いグルタル酸無水物含有単位を含有する熱可塑性重合体を製造する方法は、特に制限はないが、ペントを有する加熱した押出機に通して製造する方法や不活性ガス雰囲気または真空下で加熱脱揮できる装置内で製造する方法が好ましい。中でも、酸素存在下で加熱による分子内環化反応を行うと、黄色度が悪化する傾向が見られるため、十分に系内を窒素などの不活性ガスで置換することが好ましい。特に好ましい装置として、例えば、“ユニメルト”タイプのスクリューを備えた単軸押出機、二軸、三軸押出機、連続式またはパッチ式ニーダータイプの混練機などを用いることができ、とりわけ二軸押出機が好ましく使用することができる。また、これらに窒素などの不活性ガスが導入可能な構造を有した装置であることが、より好ましい。例えば、二軸押出機に、窒素などの不活性ガスを導入する方法としては、ホッパー上部および/または下部より、10～100リットル/分程度の不活性ガス気流の配管を繋ぐ方法などが挙げられる。

30

#### 【0050】

なお、上記の方法により加熱脱揮する温度は、(イ)脱水および/または(ロ)脱アルコールにより分子内環化反応が生じる温度であれば特に限定されないが、好ましくは180～300の範囲、特に200～280の範囲が好ましい。

40

#### 【0051】

また、この際の加熱脱揮する時間も特に限定されず、所望する共重合組成に応じて適宜設定可能であるが、通常、1分間～60分間、好ましくは2分間～30分間、とりわけ3～20分間の範囲が好ましい。特に、押出機を用いて、十分な分子内環化反応を進行させるための加熱時間を確保するため、押出機スクリューの長さ/直径比(L/D)が40以上であることが好ましい。L/Dの短い押出機を使用した場合、未反応の不飽和カルボン酸単位が多量に残存するため、加熱成形加工時に反応が再進行し、成形品にシルバーや気泡が見られる傾向や成形滞留時に色調が大幅に悪化する傾向がある。

#### 【0052】

さらに本発明では、共重合体(a)を上記方法等により加熱する際にグルタル酸無水物

50

への環化反応を促進させる触媒として、酸、アルカリ、塩化合物の1種以上を添加することができる。その添加量は特に制限はなく、共重合体(a)100重量部に対し、0.01~1重量部程度が適当である。また、これら酸、アルカリ、塩化合物の種類についても特に制限はなく、酸触媒としては、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸、亜リン酸、フェニルホスホン酸、リン酸メチル等が挙げられる。塩基性触媒としては、金属水酸化物、アミン類、イミン類、アルカリ金属誘導体、アルコキシド類、水酸化アンモニウム塩等が挙げられる。さらに、塩系触媒としては、酢酸金属塩、ステアリン酸金属塩、炭酸金属塩等が挙げられる。ただし、その触媒保有の色が熱可塑性重合体の着色に悪影響を及ぼさず、かつ透明性が低下しない範囲で添加する必要がある。中でも、アルカリ金属を含有する化合物が、比較的少量の添加量で、優れた反応促進効果を示すため、好ましく使用することができる。具体的には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムフェノキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムフェノキシド等のアルコキシド化合物、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム等の有機カルボン酸塩等が挙げられ、とりわけ、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、酢酸リチウム、酢酸ナトリウムが好ましく使用することができる。

10

#### 【0053】

本発明の熱可塑性重合体中の前記一般式(1)で表されるグルタル酸無水物含有単位の含有量は、重量平均分子量及びガラス転移温度が本発明の範囲内であれば、特に制限はないが、好ましくは熱可塑性重合体100重量%中に25~50重量%、より好ましくは30~45重量%である。グルタル酸無水物含有単位が25重量%未満である場合、耐熱性向上効果が小さくなるだけでなく、十分な複屈折特性(光学等方性)や耐薬品性が得られない傾向がある。

20

#### 【0054】

また、本発明の熱可塑性重合体としては、上記グルタル酸無水物含有単位と不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体単位からなる共重合体が好ましく使用することができる。不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体単位量は、熱可塑性重合体100重量%中に好ましくは50~75重量%、より好ましくは55~70重量%である。

#### 【0055】

また、本発明の熱可塑性重合体における各成分単位の定量には、一般に赤外分光光度計やプロトン核磁気共鳴( $^1\text{H-NMR}$ )測定機が用いられる。赤外分光法では、グルタル酸無水物含有単位は、 $1800\text{ cm}^{-1}$ 及び $1760\text{ cm}^{-1}$ の吸収が特徴的であり、不飽和カルボン酸単位や不飽和カルボン酸アルキルエステル単位から区別することができる。また、 $^1\text{H-NMR}$ 法では、例えば、グルタル酸無水物含有単位、メタクリル酸単位、およびメタクリル酸メチル単位からなる共重合体の場合、ジメチルスルホキシド重溶媒中で測定されたスペクトルの帰属を、 $0.5\sim1.5\text{ ppm}$ のピークがメタクリル酸単位、メタクリル酸メチルおよびグルタル酸無水物環化合物の-メチル基の水素、 $1.6\sim2.1\text{ ppm}$ のピークはポリマー主鎖のメチレン基の水素、 $3.5\text{ ppm}$ のピークはメタクリル酸メチルのカルボン酸エステル(- $\text{COOCH}_3$ )の水素、 $12.4\text{ ppm}$ のピークはメタクリル酸のカルボン酸の水素である。また、上記に加えて、他の共重合成分としてスチレン単位を含有する共重合体の場合、 $6.5\sim7.5\text{ ppm}$ にスチレンの芳香族環の水素が見られ、スペクトルの積分比から共重合体組成を決定することができる。

30

40

#### 【0056】

また、本発明の熱可塑性重合体は、熱可塑性重合体中に不飽和カルボン酸単位および/または、共重合可能な他のビニル系単量体単位を含有することができる。

#### 【0057】

本発明の熱可塑性重合体100重量%中に含有される不飽和カルボン酸単位量は10重量%以下、すなわち0~10重量%であることが好ましく、より好ましくは0~5重量%、最も好ましくは0~1重量%である。不飽和カルボン酸単位が10重量%を超える場合には、無色透明性、滞留安定性が低下する傾向がある。

50

## 【0058】

また、共重合可能な他のビニル系単量体単位量は熱可塑性重合体100重量%中、35重量%以下、すなわち0～35重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは0～10重量%である。特に、スチレンなどの芳香族ビニル系単量体単位を含有する場合、含有量が上記範囲を超えると、無色透明性、光学等方性、耐薬品性が低下する傾向がある。

## 【0059】

かくして得られる本発明の熱可塑性重合体は、以下の特性を有する。上記特定範囲の分子量特性を満たすことにより、黄色度(Yellowness Index)の値が5以下と着色が極めて抑制され、さらに好ましい態様においては4以下、最も好ましい態様においては、3以下と極めて優れた無色性を有する。

10

## 【0060】

また、本発明の熱可塑性重合体は、そのガラス転移温度(Tg)が130以上と優れた耐熱性を有し、好ましい態様においては140以上、特に好ましい態様においては150以上と極めて優れた耐熱性を有する。また、上限としては通常、170程度である。

## 【0061】

さらに、本発明においては、さらに充填剤を配合することにより、機械特性に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、天然繊維、有機繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、セラミックファイバー、セラミックビーズ、アスベスト、ワラストナイト、タルク、クレー、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、ドロマイト、カオリン、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、石膏、ノバキュライト、ドーソナイトおよび白土などの1種および2種以上の混合物が挙げられ、とりわけ、本発明の熱可塑性重合体(A)との密着性(濡れ性)が強く、補強効果が大きいガラス繊維、炭素繊維が好ましく使用することができる。

20

## 【0062】

ガラス繊維あるいは炭素繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。

30

## 【0063】

なお、本発明において繊維状とは、通常繊維状と呼ばれるものであって、ウィスカ形状のものも含み、例えば、平均繊維長あるいは平均長径/平均繊維径あるいは平均短径(アスペクト比)3～10000程度の形状を有するものが挙げられる。なお、これらの充填剤の形状(平均繊維長/平均繊維径、平均長径/平均厚み、平均長径/平均短径)は、走査型電子顕微鏡(SEM)により繊維長、繊維径、長径、短径あるいは厚みを各100個測定し、その数平均をもとめ、算出することができる。

## 【0064】

なお、本発明に使用する上記の充填剤はその表面を公知のカップリング剤(例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など)、その他の表面処理剤で処理して用いることもできる。また、上記の充填剤は、導電性物質で被覆して用いることもできる。

40

## 【0065】

また、ガラス繊維はエチレン/酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

## 【0066】

本発明において、(B)充填剤の配合比は、(A)熱可塑性重合体100重量部に対して、1～100重量部の範囲であり、さらに、5～90重量部の範囲であることがより好ましく、特に10～80重量部の範囲であることが最も好ましい。

## 【0067】

50

また、本発明の熱可塑性重合体、熱可塑性樹脂組成物には本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリエーテルイミドなど）、熱硬化性樹脂（例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂など）の一種以上をさらに含有させることができ、また、ヒンダードフェノール系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、およびシアノアクリレート系の紫外線吸収剤および酸化防止剤、高級脂肪酸や酸エステル系および酸アミド系、さらに高級アルコールなどの滑剤および可塑剤、モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミドおよびエチレンワックスなどの離型剤、亜リン酸塩、次亜リン酸塩などの着色防止剤、ハロゲン系難燃剤、リン系やシリコン系の非ハロゲン系難燃剤、核剤、アミン系、スルホン酸系、ポリエーテル系などの帯電防止剤、顔料などの着色剤などの添加剤を任意に含有させてもよい。ただし、適用する用途が要求する特性に照らし、その添加剤保有の色が熱可塑性重合体に悪影響を及ぼさず、かつ透明性が低下しない範囲で添加する必要がある。

10

#### 【0068】

本発明において（Ａ）熱可塑性重合体に（Ｂ）充填剤、あるいはその他の添加剤などの任意成分を配合する方法には、特に制限はなく、（Ａ）熱可塑性重合体とその他の任意成分を予めブレンドした後、通常２００～３５０において、一軸または二軸押出機により均一に熔融混練する方法が好ましく用いられる。（Ｂ）充填剤を押出機を用いて配合する場合には、（Ａ）熱可塑性重合体を押出機のホッパー部から供給し、（Ｂ）充填剤をホッパー部より下流に設置した中間添加口から供給することが、充填剤の破損を抑制する添で好ましい。

20

#### 【0069】

本発明の熱可塑性重合体、熱可塑性樹脂組成物は、機械的特性、成形加工性にも優れており、熔融成形可能であるため、押出成形、射出成形およびプレス成形などが可能であり、フィルム、シート、管、ロッドや希望する任意の形状と大きさを有する成形品に成形して使用することができる。

#### 【0070】

かくして得られる成形品は、その優れた耐熱性を活かして、電気・電子部品、自動車部品、機械機構部品、ＯＡ機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類、一般雑貨など種々の用途に用いることができる。

30

#### 【0071】

上記成形品の具体的用途としては、例えば、電気機器のハウジング、ＯＡ機器のハウジング、各種カバー、各種ギヤー、各種ケース、センサー、ＬＥＤランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶、ＦＤＤキャリッジ、ＦＤＤシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラポラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；ＶＴＲ部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ＩＣレギュレーター、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ

40

50

、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デューストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルターおよび点火装置ケースなどが挙げられる。また、透明性、耐熱性に優れている点から、映像機器関連部品としてカメラ、VTR、プロジェクションTV等の撮影用レンズ、ファインダー、フィルター、プリズム、フレネルレンズ等、光記録・光通信関連部品として各種光ディスク(VD、CD、DVD、MD、LD等)基板、各種ディスク基板保護フィルム、光ディスクプレイヤーピックアップレンズ、光ファイバー、光スイッチ、光コネクター等、情報機器関連部品として、液晶ディスプレイ、フラットパネルディスプレイ、プラズマディスプレイの導光板、フレネルレンズ、偏光板、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、光拡散フィルム、視野角拡大フィルム、反射フィルム、反射防止フィルム、防眩フィルム、輝度向上フィルム、プリズムシート、ピックアップレンズ、タッチパネル用導光フィルム、カバー等、自動車等の輸送機器関連部品として、テールランプレンズ、ヘッドランプレンズ、インナーレンズ、アンバーキャップ、リフレクター、エクステンション、サイドミラー、ルームミラー、サイドバイザー、計器針、計器カバー、窓ガラスに代表されるグレージング等、医療機器関連部品として、眼鏡レンズ、眼鏡フレーム、コンタクトレンズ、内視鏡、分析用光学セル等、建材関連部品として、採光窓、道路透光板、照明カバー、看板、透光性遮音壁、バスタブ用材料等、これら各種の用途にとって極めて有用である。

10

20

30

40

50

#### 【実施例】

##### 【0072】

以下、実施例により本発明の構成、効果をさらに具体的に説明する。もっとも、本発明は下記実施例に限定されるものではない。各実施例の記述に先立ち、実施例で採用した各種物性の測定方法を記載する。

##### 【0073】

###### (1) 重量平均分子量、多分散度(絶対分子量)

熱可塑性重合体をジメチルホルムアミドに溶解して、測定サンプルとした。ジメチルホルムアミドを溶媒として、DAWN-DSP型多角度光散乱光度計(Wyatt Technology社製)を備えたゲルパーミエーションクロマトグラフ(ポンプ:515型, Waters社製、カラム:TSK-gel-GMH<sub>XL</sub>, 東ソー社製)を用いて、重量平均分子量(絶対分子量)、分子量分布の多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)を測定した。(a-1)~(a-7)の共重合体も同様の方法で測定した。

##### 【0074】

###### (2) ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)

示差走査熱量計(Perkin Elmer社製DSC-7型)を用い、窒素雰囲気下、20 /minの昇温速度で測定した。

##### 【0075】

###### (3) 黄色度(Yellowness Index)(YI)

本発明の熱可塑性重合体、熱可塑性樹脂組成物を、熱可塑性重合体のガラス転移温度+140(実施例1~8、比較例1~6)、熱可塑性重合体のガラス転移温度+150(実施例9~17、比較例7~18)で射出成形して得た厚さ70mm×70mm×2mm成形品のYI値をJIS-K7103に従い、SMカラーコンピューター(スガ試験機社製)を用いて測定した。

## 【 0 0 7 6 】

## ( 4 ) 透明性 ( 全光線透過率、ヘイズ )

東洋精機 ( 株 ) 製直読ヘイズメーターを用いて、熱可塑性重合体をガラス転移温度 + 140 で射出成形して得た 70 mm × 70 mm × 2 mm の成形品の 23 の全光線透過率 ( % )、ヘイズ ( 曇度 ) ( % ) を測定し、透明性を評価した。

## 【 0 0 7 7 】

## ( 5 ) 流動性

温度 : ガラス転移温度 + 150 、荷重 : 37.3 N でのメルトインデックス ( M I 値 ) を I S O - R 1 1 3 3 法に従い測定した。

## 【 0 0 7 8 】

## ( 6 ) 光学等方性 ( 複屈折率 )

上記 ( 3 ) と同様にして得た 2 mm 厚みの角板成形品を、A S T M D 5 4 2 に準じて、エリプソメーター ( 大塚電子株式会社製、L C D セルギャップ検査装置 R E T S - 1 1 0 0 ) を用いて 23 で、レーザー光をフィルムサンプル面に対して 90 ° の角度で照射し、透過光の 633 nm でのリターデーション ( R e ) を測定した。また、ミットヨ製デジマティックインジケーターを用いて、上記成形品の 23 の精密な厚み ( d ) を測定し、これらを基に下記式により複屈折率 ( n ) を算出した。

## 【 0 0 7 9 】

$$n = R e ( n m ) / d ( n m ) .$$

## 【 0 0 8 0 】

## ( 7 ) 耐溶剤性

図 1 に示すように、試験片として射出成形により得た 12.5 mm × 12.5 mm × 1.6 mm の板状成形品 1 を、1/4 楕円治具 2 の湾曲面 3 に沿わして固定後、薬液としてワックスリムーバー ( ユシロ化学社製、「ワックスリムーバー C P C 」 ) を成形品表面全体に塗布して 23 環境下で 24 時間放置後、クラックの発生有無およびその位置を確認した。図 1 はこの評価における 1 / 4 楕円治具および板状成形品の概略図である。そのクラック発生位置の最短長軸方向長 ( X ) を測定し、下式により臨界歪み ( % ) を算出し、0.6 % 以上のものを、0.6 % 未満のものを x と判定した。

## 【 0 0 8 1 】

$$= b / 2 a^2 [ 1 - ( a^2 - b^2 ) X^2 / a^4 ]^{-3/2} \times t \times 100$$

: 臨界歪み ( % )

a : 治具の長軸 ( 127 mm )

b : 治具の短軸 ( 38.1 mm )

t : 試験片の厚み ( 1.6 mm )

X : クラック発生位置の最短長軸方向長 ( mm )

## ( 8 ) 熱変形温度

127 mm × 12.7 mm × 6.4 mm の板状試験片を用い、A S T M D 6 4 8 ( 荷重 : 1.82 MP a ) に従い荷重たわみ温度を測定し、耐熱性を評価した。

## 【 0 0 8 2 】

## ( 9 ) アイゾッド衝撃強度 ( Izod 衝撃値 )

A S T M D - 2 5 6 に従い、厚み 12.7 mm の試験片 ( ノッチ付 ) を用いて 23 にてアイゾッド衝撃強度を測定し、衝撃特性を評価した。

## 【 0 0 8 3 】

参考例 ( 1 ) 共重合体 ( a ) の合成

( a - 1 )

容量が 5 リットルで、バッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、メタクリル酸メチル / アクリルアミド共重合体系懸濁剤 ( 以下の方法で調製した。メタクリル酸メチル 20 重量部、アクリルアミド 80 重量部、過硫酸カリウム 0.3 重量部、イオン交換水 1500 重量部を反応器中に仕込み反応器中を窒素ガスで置換しながら 70 に保つ。反応は単量体が完全に、重合体に転化するまで続け、アクリル酸メ

10

20

30

40

50

チルとアクリルアミド共重合体の水溶液として得る。得られた水溶液を懸濁剤として使用した) 0.05部をイオン交換水165部に溶解した溶液を供給し、400rpmで撹拌し、系内を窒素ガスで置換した。次に、下記混合物質を反応系を撹拌しながら添加し、70に昇温した。内温が70に達した時点を経過開始として、180分間保ち、重合を終了した。以降、通常の方法に従い、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行い、ビーズ状の共重合体(a-1)を得た。この共重合体(a-1)の重合率は98%であり、重量平均分子量は9万、分子量分布の多分散度は1.79であった。

メタクリル酸 27重量部  
メタクリル酸メチル 73重量部  
t-ドデシルメルカプタン 1.5重量部  
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.4重量部。

10

【0084】

(a-2)

連鎖移動剤であるt-ドデシルメルカプタンの添加量を2.0重量部に変更した以外は、(a-1)と同様の製造方法で共重合体(a-2)を、97%の重合率で得、重量平均分子量は7万、分子量分布の多分散度は1.80であった。

【0085】

(a-3)

連鎖移動剤であるt-ドデシルメルカプタンの代わりに、n-ドデシルメルカプタンを1.0重量部使用した以外は、(a-1)と同様の製造方法で共重合体(a-3)を、98%の重合率で得、重量平均分子量は9万、分子量分布の多分散度は1.85であった。

20

【0086】

(a-4)

重合温度、時間を70で20分間保った後、90に昇温して、この温度で180分間重合に変更した以外は(a-1)と同様の製造方法で共重合体(a-4)を95%の重合率で得、重量平均分子量は10万、分子量分布の多分散度は2.22であった。

【0087】

(a-5)

単量体混合物および連鎖移動剤の仕込み組成を下記に変更した以外は(a-1)と同様の製造方法で共重合体(a-5)を95%の重合率で得、重量平均分子量は10万、分子量分布の多分散度は1.94であった。

30

メタクリル酸 15重量部  
メタクリル酸メチル 75重量部  
スチレン 10重量部  
n-ドデシルメルカプタン 1.5重量部。

【0088】

(a-6)

連鎖移動剤であるt-ドデシルメルカプタンの添加量を0.4重量部に変更した以外は、(a-1)と同様の製造方法で共重合体(a-6)を、97%の重合率で得、重量平均分子量は22万、分子量分布の多分散度は1.97であった。

40

【0089】

(a-7)

連鎖移動剤であるn-ドデシルメルカプタンの添加量を0.4重量部に変更した以外は、(a-5)と同様の製造方法で共重合体(a-7)を、97%の重合率で得、重量平均分子量は19万、分子量分布の多分散度は1.96であった。

参考例(2)充填剤(B)

- ・ガラス繊維：日東紡績社製“CS3PE941S”(表中にはGFと示す)
- ・炭素繊維：東レ社製“トレカT300”(表中にはCFと示す)。

【0090】

50



〔実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 6〕

参考例 ( 1 ) で得られた各種共重合体 ( a )、あるいはこれに表 1 に示した添加剤を配合し、2 軸押出機 ( T E X 3 0 ( 日本製鋼社製、 $L/D = 44.5$  ) または P C M - 3 0 ( 池貝鉄工社製、 $L/D = 28.0$  ) ) を用いてスクリュウ回転数 1 0 0 r p m、原料供給量 5 k g / h、シリンダ温度 2 9 0 で分子内環化反応を行い、ペレット状の熱可塑性重合体を得た。尚、実施例 8 以外は、ホッパー部より窒素を 1 0 L / 分の量でパージしながら、押出を行った。

【 0 0 9 1 】

次いで、1 0 0 で 3 時間乾燥したペレットを射出成形機 ( 名機製作所社製 M - 5 0 A I I - S J ) に供して、各試験片を成形した。成形条件は成形温度 : ガラス転移温度 + 1 5 10  
0、金型温度 : 8 0、射出速度 : 9 0 c m<sup>3</sup> / 秒、射出時間 : 1 0 秒、冷却時間 : 3 0 秒、成形圧力 : 金型に樹脂が全て充填される圧力 ( 成形下限圧力 ) + 1 M P a で行った。

【 0 0 9 2 】

1 H - N M R により、定量した各共重合成分組成および各種特性評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 3 】

尚、比較例 5 および 6 には、それぞれ P M M A ( 「デルペット 8 0 N」 ( 旭化成社製 ) ) および P C ( 「ユーピロン S 3 0 0 0」 ( 三菱エンジニアプラスチック社製 ) ) を上記と同様の成形条件で射出成形して得た試験片について、評価した結果を示した。 20

【 0 0 9 4 】

【表 1】

表 1

	押出機	窒素	使用した 共重合体(a)種	添加剤 (wt部)	熱可塑性重合体(A)の共重合組成(wt%)				熱可塑性重 合体(A)の重 量平均分子 量	Tg (°C)	YI	透明性		流動性 (g/10分)	光学等方性		耐溶 剤性
					(i)GAH	(ii)MMA	(iii)MAA	(iv)St				全光線透 過率(%)	ヘイズ (%)		複屈折率 ( $\times 10^{-4}$ )		
実施例1	L/D	パージ	(a-1)	—	30	65	5	—	9万	150	2.1	93	0.9	13.1	0.7	○	
実施例2			(a-4)		30	65	5	—	10万	150	3.2	92	1.1	11.9	0.7	○	
実施例3			(a-5)		15	72	4	9	10万	133	2.7	88	2.1	12.5	0.9	○	
実施例4			(a-1)		31	69	0	—	9万	140	2.0	92	1.1	17.1	0.5	○	
実施例5			(a-2)	NaOCH <sub>3</sub> (0.1)	30	69	1	—	7万	140	1.7	93	0.7	21.3	0.4	○	
実施例6			(a-3)		30	69	1	—	9万	140	1.8	93	0.9	16.9	0.5	○	
実施例7			(a-5)		16	73	2	9	10万	132	2.8	87	2.9	16.5	0.9	○	
実施例8			28.0	無し	(a-1)	NaOCH <sub>3</sub> (0.1)	31	69	0	—	10万	140	2.9	91	1.4	15.7	0.5
実施例9	(a-1)	NaOCH <sub>3</sub> (0.1)			27	69	4	—	9万	148	2.3	93	1.3	14.1	0.6	○	
比較例1	44.5	有り	(a-6)	—	30	65	5	—	22万	150	13.5	90	5.1	1.1	1.4	○	
比較例2			(a-7)		15	71	5	9	19万	133	11.9	85	5.3	3.9	1.7	○	
比較例3			(a-6)	31	69	0	—	22万	140	14.2	89	6.1	2.2	1.3	○		
比較例4			(a-7)	16	73	2	9	19万	132	12.1	85	5.8	5.1	1.6	○		
比較例5	PMMA																
比較例6	PC																

(共重合組成)GAH: グルタル酸無水物単位、MMA: メタクリル酸メチル単位、MAA: メタクリル酸単位、St: スチレン単位

## 【0095】

実施例1～9および比較例1～4の結果より、本発明の特定の分子量であるグルタル酸無水物含有単位を有する熱可塑性重合体が、無色透明性に優れ、かつ高度な耐熱性、流動性を有していることが分かる。

## 【0096】

また、本発明の熱可塑性重合体は、PMMA（比較例5）やPC（比較例6）と比較し、高度な無色透明性を有し、かつ優れた耐熱性、流動性、光学等方性、耐溶剤性を併せ持つ材料となりうることがわかる。

## 【0097】

〔実施例10～13、比較例7～12〕

スクリー回転数150rpm、シリンダ温度280℃に設定したベント付き2軸押出機（TEX30（日本製鋼社製、L/D=44.5）に、実施例4、5および比較例3で得られた熱可塑性重合体重合体（A）（それぞれ（A-1）、（A-2）、（A-3）と表す）をホッパー部から、参考例（3）に示した充填剤をベント部（中間添加口）より、表3に示した重量組成比になるよう定量フィードし、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。

## 【0098】

次いで、100℃で3時間乾燥したペレットを射出成形機（名機製作所社製M-50AII-SJ）に供して、各試験片を成形した。成形条件は成形温度：ガラス転移温度+150℃、金型温度：80℃、射出速度：90cm<sup>3</sup>/秒、射出時間：10秒、冷却時間：30秒、成形圧力：金型に樹脂が全て充填される圧力（成形下限圧力）+1MPaで行った。

## 【0099】

各種特性評価結果を表2に示す。

## 【0100】

尚、比較例9～12には、PMMA（「デルベツト80N」（旭化成社製））およびPC（「ユーピロンS3000」（三菱エンジニアプラスチックス社製））を上記と同様の混練・成形条件で得た試験片について、評価した結果を示した。

## 【0101】

10

20

【表 2】

表 2

	熱可塑性重合体(A)		充填剤(C)		YI	熱変形温度 (°C)	Izod衝撃値 (J/m)	耐溶剤性
	種類	重量部	種類	重量部				
実施例10	(A-1)	100	GF	50	3.3	135	75	○
実施例11	(A-2)	100	GF	50	3.2	137	90	○
実施例12	(A-1)	100	CF	10	—	141	75	○
実施例13	(A-2)	100	CF	10	—	145	88	○
比較例7	(A-3)	100	GF	50	15.1	131	35	○
比較例8	(A-3)	100	CF	10	—	130	34	○
比較例9	PMMA	100	GF	50	2.5	104	33	×
比較例10	PMMA	100	CF	10	—	102	34	×
比較例11	PC	100	GF	50	3.2	130	90	×
比較例12	PC	100	CF	10	—	135	55	×

## 【0102】

実施例10～13および比較例7～12の結果より、本発明の熱可塑性樹脂組成物は無色性に優れ、かつ高度な耐熱性、耐衝撃性、耐溶剤性を有していることが分かる。また、本発明の熱可塑性重合体は、PMMAやPCと比較し、優れた無色性、耐溶剤性を有し、

10

20

30

40

50

とりわけ、耐熱性、耐衝撃性の面でガラス繊維や炭素繊維の補強効果が大きいことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0103】

【図1】実施例の耐溶剤性評価における1/4楕円治具と板状成型品の概略図を示す。

【符号の説明】

【0104】

- 1．板状成型品
- 2．1/4楕円治具
- 3．湾曲面

【図1】

