

(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
2019年1月3日(03.01.2019)



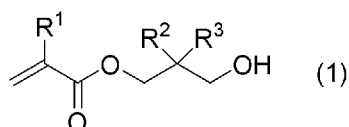
(10) 国際公開番号

WO 2019/004083 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/06 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01) 府 大阪 市 中央 区 道 修 町 1 - 7 - 1 北
浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/023821 (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,
(22) 国際出願日: 2018年6月22日(22.06.2018) BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
(25) 国際出願の言語: 日本語 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
(26) 国際公開の言語: 日本語 KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
(30) 優先権データ: NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
特願 2017-125727 2017年6月28日(28.06.2017) JP QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
特願 2017-223455 2017年11月21日(21.11.2017) JP SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP). (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, 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, 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).
- (72) 発明者: 山下 竹友(YAMASHITA, Taketomo);
〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号 株
会社クラレ内 Niigata (JP). 岡部 史彦(OKABE,
Fumihiko); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町
2 番 2 8 号 株式会社クラレ内 Niigata (JP).
中原 淳裕(NAKAHARA, Atsuhiko); 〒9592691
新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号 株
会社クラレ内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務
所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪

(54) Title: METHACRYLIC COPOLYMER AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: メタクリル共重合体および成形体



(57) Abstract: The present invention provides a methacrylic copolymer containing 5 to 50% by mass of a structural unit derived from a monomer represented by formula (1) and 50 to 95% by mass of a structural unit derived from methyl methacrylate. (In formula (1), R¹ represents a hydrogen atom or a methyl group; and R² and R³ independently represent a linear, branched or cyclic monovalent hydrocarbon group having 1 to 15 carbon atoms, or R² and R³ may bond to each other to form, in conjunction with a carbon atom to which R² and R³ are bonded, an aliphatic hydrocarbon ring.)

(57) 要約: 本発明は、下記式(1)で表される単量体に由来する構造単位5~50質量%およびメタクリル酸メチルに由来する構造単位50~95質量%を含むメタクリル共重合体を提供する。(式(1)中、R¹は水素原子またはメチル基を示す。R²、R³はそれぞれ独立に炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基、又は、R²、R³は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。)

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：メタクリル共重合体および成形体

技術分野

[0001] 本発明はメタクリル共重合体およびかかる共重合体を含有する成形体に関する。

背景技術

[0002] 一般に、メタクリル樹脂は透明性等の光学特性および耐候性に優れることから、従来から、照明器具、看板等に用いる表示部材、電子・電気部材、医療用部材をはじめとする様々な用途で使用されている。これらの用途において、光学特性および耐候性に加え、耐熱分解性などが求められることがある。

[0003] メタクリル樹脂の物性を改善する方法として、特定の構造を有する単量体を共重合する方法が挙げられる。例えば特許文献1には、メタクリル酸シクロアルキルエステルに由来する単量体と共重合することで、着色が少なく、透明性が高く、ヘイズが低く、衝撃強度が高く、飽和吸水率が低く、寸法変化が小さく、外観良好な成形品が得られることが開示されている。

[0004] 一方、水酸基などの官能基を有する単量体を共重合することでも樹脂物性の改良が期待される。しかし、特許文献2には、メタクリル酸メチルと水酸基を有する単量体とを共重合させると反応中にゲルが発生することが開示されており、成形材料用としての共重合体を得るには課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：WO 2013-161267号公報

特許文献2：特許第3550152号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本発明の目的は、水酸基を含有する重合性単量体を適量用いて、

熱分解し難く、耐薬品性に優れ、溶融成形時のゲルブツ発生が抑制させる共重合体を提供することである。

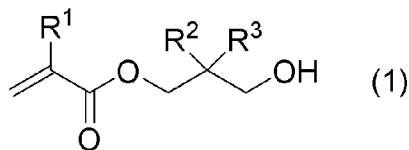
課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば前記目的は、以下の態様により達成される。

[1]

下記式(1)で表される単量体に由来する構造単位5～50質量%およびメタクリル酸メチルに由来する構造単位50～95質量%を含むメタクリル共重合体。

[0008] [化1]



[0009] (式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基、又は、 R^2 、 R^3 は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。)

[2]

前記式(1)で表される単量体が、 R^2 の炭素数と R^3 の炭素数の和が2～9である、[1]に記載のメタクリル共重合体。

[3]

重量平均分子量が4万～30万である[1]又は[2]に記載のメタクリル共重合体。

[4]

重量平均分子量／数平均分子量の比が1.01～3.0である[1]～[3]のいずれか1項に記載のメタクリル共重合体。

[5]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで得られるクロマトグラムに基づいて算出されるポリスチレン換算の、数平均分子量 M_n に対する重量平均

分子量 M_w の比 M_w/M_n について、 260°C で1時間加熱処理を実施した後の値が、処理前の値の1.4倍以下である、[1]～[4]のいずれか1項に記載のメタクリル共重合体。

[6]

前記 260°C で1時間加熱処理を実施した後の M_w/M_n が、処理前の値の1.2倍以下である、[1]～[5]のいずれか1項に記載の共重合体。

[7]

[1]～[6]のいずれか1項に記載の共重合体を80質量%以上含有する成形体。

[8]

溶融成形体である[7]に記載の成形体。

[9]

厚さ0.5mm以上のシートである[7]又は[8]に記載の成形体。

[10]

厚さ $1\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ のフィルムである[7]又は[8]に記載の成形体。

発明の効果

[0010] 本発明のメタクリル共重合体は、優れた耐薬品性を有し、溶融成形時のゲルブツ発生が抑制されたものである。

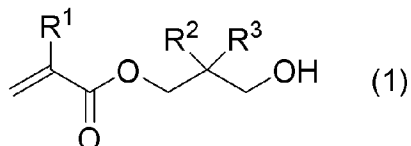
発明を実施するための形態

[0011] 本発明のメタクリル共重合体（以下、単に「共重合体」と称することがある）は、式（1）で表される単量体に由来する構造単位を含有する。

[0012] 式（1）で表される単量体は、水酸基を有しており、共重合させた場合に耐薬品性を与えることができる。また、力学強度の向上や金属など異種材料との密着性向上も期待できる。置換基 R^2 および R^3 を有することで、得られる共重合体に高い耐熱性を与えることができる。また（メタ）アクリロイルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基が結合した部位の炭素原子が置換基 R^2 、 R^3 により4級炭素原子であること、および（メタ）アクリロイルオキシ基、水酸基にメチレン基を介して結合していることで、加熱による脱離が起き

にくく、耐熱分解性に優れる。この炭素原子が2、3級炭素原子であると、得られる共重合体の耐熱分解性が低下してしまい、成形温度が制限されてしまう。

[0013] [化2]



[0014] (式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基、又は、 R^2 、 R^3 は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。)

[0015] 本発明の共重合体は、共重合体の質量に対して式(1)で表される単量体に由来する構造単位を5～50質量%含有し、好ましくは8～40質量%含有し、より好ましくは10～20質量%含有する。式(1)で表される単量体に由来する構造単位の含有量がこの範囲であることで、本発明の共重合体は、耐熱分解性に優れる。本発明の好ましい実施形態において、前記式(1)で表される単量体は、好ましくは R^2 の炭素数と R^3 の炭素数の和が2～9である。

[0016] R^2 、 R^3 で表される1価炭化水素基の炭素数は、1～15、好ましくは1～12、より好ましくは1～8、さらに好ましくは1～6、特に好ましくは1～4である。 R^2 、 R^3 で表される炭素数1～15の1価炭化水素基として、具体的には、それぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基、メチルシクロヘキシルメチル基、エ

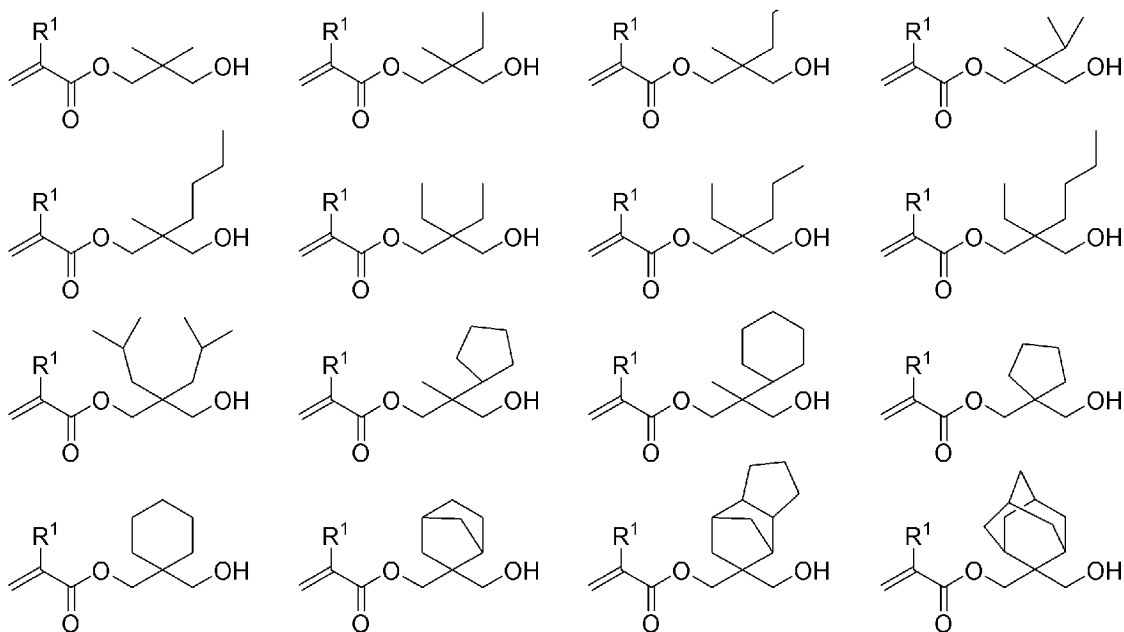
チルシクロヘキシルメチル基、エチルシクロヘキシルエチル基、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチルメチル基、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチルエチル基、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチルブチル基、メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプチルメチル基、エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプチルメチル基、エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプチルエチル基、ビシクロ [2. 2. 2] オクチル基、ビシクロ [2. 2. 2] オクチルメチル基、ビシクロ [2. 2. 2] オクチルエチル基、ビシクロ [2. 2. 2] オクチルブチル基、メチルビシクロ [2. 2. 2] オクチルメチル基、エチルビシクロ [2. 2. 2] オクチルメチル基、エチルビシクロ [2. 2. 2] オクチルエチル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デシルメチル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デシルエチル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デシルブチル基、メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デシルメチル基、エチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デシルメチル基、エチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デシルエチル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルエチル基、アダマンチルブチル基、メチルアダマンチルメチル基、エチルアダマンチルメチル基、エチルアダマンチルエチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデシル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデシルメチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデシルエチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデシルブチル基、エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデシルメチル基、エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデシルエチル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基等の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を例示できる。これらの1価炭化水素基のうち、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基が好ましい。R²とR³が異なる場合、R²とR³が結合する炭素原子は不斉炭素となり、R²とR³は不斉炭素を有し得る。本発明の式(1)で表される単量体が不斉炭素を1個または2個以上有する光学活性化合物である場合、各不斉炭素に対しRまた

はSの純粋なエナンチオマーあるいはR体とS体が任意の比率で混合した単量体(ラセミ混合物を含む)を全て包含する。

[0017] R^2 、 R^3 が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよく、この場合の脂肪族炭化水素環として、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、アダマンタン、テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]ドデカン等の炭素数3～12の脂環式炭化水素が例示でき、これらを含む縮合環でもよく、これらの脂環式炭化水素の水素原子の一部が直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～15の1価炭化水素基で置換されていてもよい。これらの脂肪族炭化水素環のうち、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、アダマンタン等が好ましく、更にこれらのうち、シクロペンタン、シクロヘキサンが特に好ましい。

[0018] 本発明の式(1)で表される単量体として、更に具体的には以下のものを例示できるが、これらのものに限定されない。

[0019] [化3]



(式中、 R^1 は上記と同様である。)

[0020] 本発明の共重合体は、共重合体の質量に対して上述の式（１）で表される単量体以外にメタクリル酸メチルに由来する構造単位を５０質量％～９５質量％含有する。メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量は６０質量％～９２質量％がより好ましく、８０質量％～９０質量％が特に好ましい。

[0021] 本発明の共重合体は、式（１）で表される単量体およびメタクリル酸メチル以外のラジカル重合性単量体（以下ラジカル重合性単量体（２）と呼ぶことがある）に由来する構造単位を有していてもよい。かかるラジカル重合性単量体（２）としては、

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｓ－ブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ｎ－ヘキシル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ペンタデシル、アクリル酸ドデシルなどのアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸２－ヒドロキシエチル、アクリル酸２－エトキシエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸アリル、アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸誘導体；スチレン、 α －メチルスチレン、*p*－メチルスチレン、*m*－メチルスチレンなどのビニル芳香族炭化水素；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロヘプセン、ビニルノルボルネンなどのビニル脂環式炭化水素；無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸；エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブチレン、１－オクテンなどのオレフィン；ブタジエン、イソプレン、ミルセンなどの共役ジエン；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルケトン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン；２－ビニルフラン、２－イソプロペニルフラン、２－ビニルベンゾフラン、２－イソプロペニルベンゾフラン、２－ビニルジベンゾフラン、２－ビニルチオフェン、２－イソプロペニルチオフェン、２－ビニルジベンゾチオフェン、２－ビニルピロール、*N*－ビニルインドール、*N*－ビニルカルバゾール、２－

ビニルオキサゾール、2-イソプロペニルオキサゾール、2-ビニルベンゾオキサゾール、3-ビニルイソオキサゾール、3-イソプロペニルイソオキサゾール、2-ビニルチアゾール、2-ビニルイミダゾール、4(5)-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾリン、2-ビニルベンゾイミダゾール、5(6)-ビニルベンゾイミダゾール、5-イソプロペニルピラゾール、2-イソプロペニル1,3,4-オキサジアゾール、ビニルテトラゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジン、3-ビニルピリジン、3-イソプロペニルピリジン、2-ビニルキノリン、2-イソプロペニルキノリン、4-ビニルキノリン、4-ビニルピリミジン、2,4-ジメチル-6-ビニル-S-トリアジン、3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オン、4-メチル-3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オン、4-デシル-3-メチリデンジヒドロフラン-2(3H)-オンなどのエチレン性不飽和ヘテロ環式化合物；ジメチルメタクリロイルオキシメチルホスフェート、2-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチルホスフェートなどのエチレン性不飽和基を有するリン酸エステルなどが挙げられる。

[0022] 本発明の共重合体に含まれるラジカル重合性単量体(2)に由来する構造単位の量は、耐熱性、低吸水性、溶融成形性等のバランスから、共重合体の質量に対して、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。本発明の共重合体に含まれるラジカル重合性単量体(2)に由来する構造単位の量は、0.5質量%以上でもよい。

[0023] 本発明の共重合体の重量平均分子量は、好ましくは4万~30万、より好ましくは6万~25万、特に好ましくは8万~20万である。重量平均分子量がこの範囲にあることで、強度および成形性に優れる。

[0024] ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定は、以下のようにして行うことができる。溶離液としてテトラヒドロフラン、カラムとして東ソー株式会社製のTSK gel Super Multipore HZM-Mの2

本とSuperHZ4000を直列に繋いだものを用いる。分析装置として、示差屈折率検出器（RI検出器）を備えた東ソー株式会社製のHLC-8320（品番）を使用する。試験対象の樹脂材料、すなわちメタクリル共重合体4mgをテトラヒドロフラン5mlに溶解させて、さらに0.1μmのフィルターでろ過して試験対象溶液を調製する。カラムオーブンの温度を40℃に設定し、溶離液流量0.35ml／分で、試験対象溶液20μlを注入して、クロマトグラムを測定する。クロマトグラムは、試験対象溶液と参照溶液との屈折率差に由来する電気信号値（強度Y）をリテンションタイムXに対してプロットしたチャートである。

[0025] 分子量400～5000000の範囲の標準ポリスチレンをゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定し、リテンションタイムと分子量との関係を示す検量線を作成した。クロマトグラムの高分子量側の傾きがゼロからプラスに変化する点と、低分子量側のピークの傾きがマイナスからゼロに変化する点を結んだ線をベースラインとする。クロマトグラムが複数のピークを示す場合は、最も高分子量側のピークの傾きがゼロからプラスに変化する点と、最も低分子量側のピークの傾きがマイナスからゼロに変化する点を結んだ線をベースラインとする。

[0026] 本発明の共重合体は、重量平均分子量／数平均分子量の比（以下、この比を「分子量分布」と称する。）が、260℃で1時間の加熱処理を行なう前の状態で、好ましくは1.01～3.0、より好ましくは1.05～2.7、さらに好ましくは1.10～2.5である。分子量分布がこのような範囲にあると、成形性が良好な共重合体を得られる。重量平均分子量および数平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）で測定した標準ポリスチレン換算の値である。

[0027] かかる重量平均分子量および分子量分布は、重合反応時の重合開始剤および連鎖移動剤の種類や量などを調整することによって制御できる。

[0028] 本発明の共重合体は、260℃で1時間加熱処理を実施した後のMw／Mnの値が、処理前の値の1.0～1.4倍であることが好ましく、1.0～

1. 2倍であることがより好ましく、1.0～1.15倍であることがさらに好ましく、1.0～1.1倍であることが特に好ましい。この値が小さい方が熔融成形時のゲルブツの発生が抑制される傾向にある。

[0029] 260℃で1時間の加熱処理は、メタクリル共重合体のゲル化を評価するものであり、この処理により M_w/M_n の値が、処理前の値の1.4倍を超える共重合体は成形機内で一部がゲル化してゲルブツが発生し得る。

[0030] 本発明のメタクリル共重合体は、粉末状、ペレット状等の様々な形状の成形材料を包含する。例えば、ペレット状の成形材料は、例えば押出成形機で熔融状態にした本発明のメタクリル共重合体をダイスプレートからストランド状に押出される樹脂を冷却、切断する事によって得ることができる。前記ストランドを切断してペレットにする方法としては、水中カット、ホットカット、ストランドカットなどの方式を採用できる。

[0031] ペレット状などの形状に成形する際にメタクリル共重合体は熱履歴を受けるが、本発明のメタクリル共重合体は、水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルとメタクリル酸メチルを含む単量体を重合し、再沈殿などにより精製し、乾燥された熱履歴の少ない粉末状のものであってもよく、ペレット状などの様々な形状に成形され、熱履歴を受けたものであってもよい。

[0032] 本発明の共重合体は、ガラス転移温度が、好ましくは100～350℃、より好ましくは110～250℃である。ガラス転移温度が低すぎると共重合体の耐熱性が不足し、使用できる用途が限定されてしまう。ガラス転移温度が高すぎると共重合体が脆く割れ易くなってしまう。なお、ガラス転移温度はJIS K 7121に準拠して測定した値である。すなわち、本発明の共重合体を270℃まで一度昇温し、次いで室温まで冷却し、その後室温から270℃までを10℃/分で昇温させる条件にて示差走査熱量測定法にてDSC曲線を測定し、2回目の昇温時に測定されるDSC曲線から求められる中間点ガラス転移温度を本発明のガラス転移温度とすることができる。

[0033] 本発明の共重合体の熱分解温度は、好ましくは270℃以上、より好ましくは290℃以上、さらに好ましくは295℃以上、特に好ましくは300

℃以上である。熱分解温度は320℃以下であってもよい。なお、熱分解温度は実施例に記載の方法で測定することができる。

[0034] 本発明の共重合体の製造方法に特に制限はない。通常、生産性の観点から、ラジカル重合法を採用して、重合温度、重合時間、連鎖移動剤の種類や量、重合開始剤の種類や量などを調整することによって、共重合体を製造する方法が好ましい。また、式(1)で表される単量体は、アニオン重合も可能であるため、ブロック共重合体や立体規則性の高い共重合体を得たい場合には、アニオン重合法を採用することも可能である。

[0035] 本発明の共重合体の製造のためのラジカル重合法においては、無溶媒または溶媒中で行うことが好ましく、低不純物濃度の共重合体を得られるという観点から無溶媒で行うことが好ましい。成形体にシルバーや着色が発生するのを抑制する観点から、重合反応は重合反応原料の溶存酸素量を低くして行うことが好ましい。また、重合反応は、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中に行うことが好ましい。

[0036] 本発明の共重合体の製造のためのラジカル重合法において用いられる重合開始剤は、反応性ラジカルを発生するものであれば特に限定されない。例えば、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、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、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。これらのうち、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ジメチル

2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が好ましい。

[0037] かかる重合開始剤の1時間半減期温度は好ましくは60～140℃、より好ましくは80～120℃である。また、共重合体の製造のために用いられる重合開始剤は、水素引抜き能が好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下である。このような重合開始剤は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。重合開始剤の使用量は、重合反応に供される単量体100質量部に対して好ましくは0.0001～0.02質量部、より好ましくは0.001～0.01質量部、さらに好ましくは0.005～0.007質量部である。

[0038] なお、水素引抜き能は重合開始剤製造業者の技術資料（例えば日本油脂株式会社技術資料「有機過酸化物の水素引抜き能と開始剤効率」（2003年4月作成））などによって知ることができる。また、 α -メチルスチレンダイマーを使用したラジカルトラッピング法、即ち α -メチルスチレンダイマー-トラッピング法によって測定することができる。当該測定は、一般に、次のようにして行われる。まず、ラジカルトラッピング剤としての α -メチルスチレンダイマーの共存下で重合開始剤を開裂させてラジカル断片を生成させる。生成したラジカル断片のうち、水素引抜き能が低いラジカル断片は α -メチルスチレンダイマーの二重結合に付加して捕捉される。一方、水素引抜き能が高いラジカル断片はシクロヘキサンから水素を引き抜き、シクロヘキシルラジカルを発生させ、該シクロヘキシルラジカルが α -メチルスチレンダイマーの二重結合に付加して捕捉され、シクロヘキサン捕捉生成物を生成する。そこで、シクロヘキサン、またはシクロヘキサン捕捉生成物を定量することで求められる、理論的なラジカル断片発生量に対する水素引抜き能が高いラジカル断片の割合（モル分率）を水素引抜き能とする。

[0039] 本発明の共重合体の製造のためにラジカル重合法を選択した場合に用いられる連鎖移動剤としては、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタン

ジオールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスー（ β -チオプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートなどのアルキルメルカプタン類などが挙げられる。これらのうち n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタンなどの単官能アルキルメルカプタンが好ましい。これら連鎖移動剤は 1 種を単独で、または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

[0040] かかる連鎖移動剤の使用量は重合反応に供される単量体 100 質量部に対して好ましくは 0.1～1 質量部、より好ましくは 0.15～0.8 質量部、さらに好ましくは 0.2～0.6 質量部、最も好ましくは 0.2～0.5 質量部である。また、該連鎖移動剤の使用量は、重合開始剤 100 質量部に対して好ましくは 2500～10000 質量部、より好ましくは 3000～9000 質量部、さらに好ましくは 3500～6000 質量部である。連鎖移動剤の使用量を上記範囲にすると、得られる共重合体の分子量を制御できるため、得られる共重合体に良好な成形加工性と高い力学強度を持たせることができる。

[0041] 本発明の共重合体の製造のためにラジカル重合法を選択した場合において溶媒を用いる場合、単量体および共重合体を溶解できるものであれば制限されないが、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素が好ましい。これらの溶媒は 1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。溶媒の使用量は、反応液の粘度と生産性との観点から適宜設定できる。溶媒の使用量は、例えば、重合反応原料 100 質量部に対して好ましくは 100 質量部以下、より好ましくは 90 質量部以下である。

[0042] 本発明の共重合体の製造のためにラジカル重合法を選択した場合において重合反応時の温度は好ましくは 100～200℃、より好ましくは 110～180℃である。重合温度が 100℃以上であることで、重合速度の向上、重合液の低粘度化などに起因して生産性が向上する傾向となる。また重合温

度が200℃以下であることで、重合速度の制御が容易になり、さらに副生成物の生成が抑制されるので本発明の共重合体の着色を抑制できる。重合反応の時間は好ましくは0.5～4時間、より好ましくは1.5～3.5時間、さらに好ましくは1.5～3時間である。なお、連続流通式反応装置の場合は、かかる重合反応の時間は反応器における平均滞留時間である。重合反応時の温度および重合反応の時間が上記範囲にあると、透明性に優れた共重合体を高効率で生産できる。

[0043] ラジカル重合は回分式反応装置を用いて行ってもよいが、生産性の観点から連続流通式反応装置を用いて行うことが好ましい。連続流通式反応では、例えば窒素雰囲気下などで重合反応原料（単量体（式（1）で表される単量体、メタクリル酸メチル、必要に応じて添加されるラジカル重合性単量体（2）を意味する）、重合開始剤、連鎖移動剤を含む混合液）を調製し、それを反応器に一定流量で供給し、該供給量に相当する流量で反応器内の液を抜き出す。反応器として、栓流に近い状態にすることができる管型反応器および／または完全混合に近い状態にすることができる槽型反応器を用いることができる。また、1基の反応器で連続流通式の重合を行ってもよいし、2基以上の反応器を繋いで連続流通式の重合を行ってもよい。

[0044] 本発明においては少なくとも1基は連続流通式の槽型反応器を採用することが好ましい。重合反応時における槽型反応器内の液量は、槽型反応器の容積に対して好ましくは1/4～3/4、より好ましくは1/3～2/3である。反応器には通常、攪拌装置が取り付けられている。攪拌装置としては静的攪拌装置、動的攪拌装置が挙げられる。動的攪拌装置としては、マックスブレンド式攪拌装置、中央に配した縦型回転軸の回りを回転する格子状の翼を有する攪拌装置、プロペラ式攪拌装置、スクリー式攪拌装置などが挙げられる。これらのうちでマックスブレンド式攪拌装置が均一混合性の点から好ましく用いられる。

[0045] 本発明の共重合体の製造のためにラジカル重合法を選択した場合における重合転化率は、回分式反応装置を用いて懸濁重合する場合は、好ましくは5

0～100質量%、より好ましくは70～99質量%である。

[0046] また、連続流通式の槽型反応器を用いる場合の重合転化率は、好ましくは20～80質量%、より好ましくは30～70質量%、さらに好ましくは35～65質量%である。重合転化率が20質量%以上であることで残存する未反応単量体の除去が容易となり、共重合体からなる成形体の外観が良好となる傾向がある。重合転化率が80質量%以下であることで、重合液の粘度が低くなり生産性が向上する傾向となる。

[0047] 本発明のメタクリル共重合体において、式(1)で表される単量体に由来する構造単位とメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合(質量%)は、原料となる単量体の仕込み比にほぼ等しい。各構造単位の割合は、¹H-NMRにより決定することができる。

[0048] 重合終了後、必要に応じて、未反応単量体等の揮発分を除去する。除去方法は特に制限されないが、加熱脱揮が好ましい。脱揮法としては、平衡フラッシュ方式や断熱フラッシュ方式が挙げられる。断熱フラッシュ方式による脱揮温度は、メタクリル共重合体の熱分解温度未満であればよく、好ましくは200～280℃、より好ましくは220～260℃である。断熱フラッシュ方式で樹脂を加熱する時間は、好ましくは0.3～5分、より好ましくは0.4～3分、さらに好ましくは0.5～2分である。このような温度範囲および加熱時間で脱揮させると、着色の少ない共重合体を得やすい。除去した未反応単量体は、回収して、再び重合反応に使用することができる。回収された単量体のイエロインデックスは回収操作時などに加えられる熱によって高くなっていることがあるので、回収された単量体は、適切な方法で精製して、イエロインデックスを小さくすることが好ましい。

[0049] 本発明の成形体の製造においては、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の共重合体に他の重合体を混合して成形してもよい。かかる他の重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリノルボルネンなどのポリオレフィン樹脂；エチレン系アイオノマー；ポリスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ハイ

インパクトポリスチレン、ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂、ＡＥＳ樹脂、ＡＡＳ樹脂、ＡＣＳ樹脂、ＭＢＳ樹脂などのスチレン系樹脂；メチルメタクリレート系重合体、メチルメタクリレートスチレン共重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂；ナイロン６、ナイロン６６、ポリアミドエラストマーなどのポリアミド；ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、シリコン変性樹脂；アクリルゴム、アクリル系熱可塑性エラストマー、シリコンゴム；ＳＥＰＳ、ＳＥＢＳ、ＳＩＳなどのスチレン系熱可塑性エラストマー；ＩＲ、ＥＰＲ、ＥＰＤＭなどのオレフィン系ゴムなどが挙げられる。

[0050] 本発明の成形体は本発明の共重合体を８０質量％以上含有するのが好ましく、９０質量％以上含有するのがより好ましい。本発明の成形体の製造法は特に限定されない。本発明の共重合体または本発明の共重合体を含む成形用材料を、例えば、Ｔダイ法（ラミネート法、共押出法など）、インフレーション法（共押出法など）、圧縮成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法、真空成形法、射出成形法（インサート法、二色法、プレス法、コアバック法、サンドイッチ法など）などの溶融成形法ならびに溶液キャスト法などで成形する方法が挙げられる。これらのうち、生産性の高さ、コストなどの点から、Ｔダイ法、インフレーション法または射出成形法が好ましい。本発明の成形体は、溶融成形法で得られる溶融成形体が好ましい。

[0051] 本発明の共重合体は、保存、運搬、または成形時の利便性を高めるために、ペレットなどの形態にすることができる。また、本発明の成形体を得るにあたり、成形は、複数回行なってもよい。例えば、本発明の共重合体を成形してペレット状の成形体を得た後、かかるペレット状の成形体をさらに成形して所望の形状の成形体とすることができる。本発明の成形体は、ペレットを含む。

[0052] 本発明の共重合体に、必要に応じて、酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染顔料、光拡散剤、有機色素、艶消し剤、および蛍光体などの各種の添加剤を加えても良い。このような各種の添加剤の配合量は、本発明の共重合体に対して、好ましくは7質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下である。

[0053] 各種の添加剤は、共重合体を製造する際の重合反応液に添加してもよいし、重合反応により製造された共重合体に添加してもよいし、成形体の製造時に添加しても良い。

[0054] 酸化防止剤は、酸素存在下においてそれ単体で樹脂の酸化劣化防止に効果を有するものである。例えば、リン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などが挙げられる。これらの酸化防止剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。中でも、着色による光学特性の劣化防止効果の観点から、リン系酸化防止剤やヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤との併用がより好ましい。

[0055] リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤とを併用する場合、リン系酸化防止剤の使用量：ヒンダードフェノール系酸化防止剤の使用量は、質量比で、1：5～2：1が好ましく、1：2～1：1がより好ましい。

[0056] リン系酸化防止剤としては、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト（ADEKA社製；商品名：アデカスタブHP-10）、トリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト（BASF社製；商品名：IRGAFOS 168）、3，9-ビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2，4，8，10-テトラオキサ-3，9-ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（ADEKA社製；商品名：アデカスタブPEP-36）などが好ましい。

[0057] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスリチルーテト

ラキス〔3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（BASF社製；商品名IRGANOX1010）、オクタデシル-3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（BASF社製；商品名IRGANOX1076）などが好ましい。

[0058] 熱劣化防止剤は、実質上無酸素の状態下で高熱にさらされたときに生じるポリマーラジカルを捕捉することによって樹脂の熱劣化を防止できるものである。

[0059] 該熱劣化防止剤としては、2-*t*-ブチル-6-（3'-*t*-ブチル-5'-メチル-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学社製；商品名スミライザーGM）、2，4-ジ-*t*-アミル-6-（3'，5'-ジ-*t*-アミル-2'-ヒドロキシ- α -メチルベンジル）フェニルアクリレート（住友化学社製；商品名スミライザーGS）などが好ましい。

[0060] 紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する能力を有する化合物であり、主に光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有すると言われる。

[0061] 紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾエート類、サリシレート類、シアノアクリレート類、蔞酸アニリド類、マロン酸エステル類、ホルムアミジン類などが挙げられる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0062] ベンゾトリアゾール類は紫外線被照による着色などの光学特性低下を抑制する効果が高いので、本発明のフィルムを光学用途に適用する場合に用いる紫外線吸収剤として好ましい。ベンゾトリアゾール類としては、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-（1，1，3，3-テトラメチルブチル）フェノール（BASF社製；商品名TINUVIN329）、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4，6-ビス（1-メチル-1-フェニルエチル）フェノール（BASF社製；商品名TINUVIN234）、2，2'-メチレンビス〔6-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-*t*-オクチルフェノール〕（ADEKA社製；LA-31）、2

ー（５－オクチルチオ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－６－ｔ ｅ
r t－ブチル－４－メチルフェノールなどが好ましい。

[0063] また、トリアジン類の紫外線吸収剤としては、２，４，６－トリス（２－
ヒドロキシ－４－ヘキシルオキシ－３－メチルフェニル）－１，３，５－ト
リアジン（ＡＤＥＫＡ社製；ＬＡ－Ｆ７０）や、その類縁体であるヒドロキ
シフェニルトリアジン系紫外線吸収剤（ＢＡＳＦ社製；ＴＩＮＵＶＩＮ４７
７やＴＩＮＵＶＩＮ４６０）、２，４－ジフェニル－６－（２－ヒドロキシ
－４－ヘキシルオキシフェニル）－１，３，５－トリアジンなどを挙げるこ
とができる。

[0064] さらに３８０～４００ｎｍの波長の光を特に効果的に吸収したい場合は、
国際公開第２０１１／０８９７９４号、国際公開第２０１２／１２４３９５
号、特開２０１２－０１２４７６号公報、特開２０１３－０２３４６１号公
報、特開２０１３－１１２７９０号公報、特開２０１３－１９４０３７号公
報、特開２０１４－６２２２８号公報、特開２０１４－８８５４２号公報、
および特開２０１４－８８５４３号公報等の開示される複素環構造の配位子
を有する金属錯体を紫外線吸収剤として用いることが好ましい。

[0065] 光安定剤は、主に光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有す
ると言われる化合物である。好適な光安定剤としては、２，２，６，６－テ
トラアルキルピペリジン骨格を持つ化合物などのヒンダードアミン類が挙げ
られる。

[0066] 滑剤としては、例えば、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアロアミド酸、
メチレンビスステアロアミド、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、パ
ラフィンワックス、ケトンワックス、オクチルアルコール、硬化油などが挙
げられる。

[0067] 離型剤としては、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級ア
ルコール類；ステアリン酸モノグリセライド、ステアリン酸ジグリセライド
などのグリセリン高級脂肪酸エステルなどが挙げられる。本発明においては
、離型剤として、高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併

用することが好ましい。高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用する場合、その割合は特に制限されないが、高級アルコール類の使用量：グリセリン脂肪酸モノエステルの使用量は、質量比で、2.5 : 1 ~ 3.5 : 1 が好ましく、2.8 : 1 ~ 3.2 : 1 がより好ましい。

[0068] 高分子加工助剤としては、通常、乳化重合法によって製造できる、0.05 ~ 0.5 μm の粒子径を有する重合体粒子を用いる。該重合体粒子は、単一組成比および単一極限粘度の重合体からなる単層粒子であってもよいし、また組成比または極限粘度の異なる2種以上の重合体からなる多層粒子であってもよい。この中でも、内層に低い極限粘度を有する重合体層を有し、外層に5 d l / g 以上の高い極限粘度を有する重合体層を有する2層構造の粒子が好ましいものとして挙げられる。高分子加工助剤は、極限粘度が3 ~ 6 d l / g であることが好ましい。極限粘度が小さすぎると成形性の改善効果が低い傾向がある。極限粘度が大きすぎると共重合体の成形加工性の低下を招く傾向がある。

[0069] 帯電防止剤としては、ヘプチルスルホン酸ナトリウム、オクチルスルホン酸ナトリウム、ノニルスルホン酸ナトリウム、デシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム、セチルスルホン酸ナトリウム、オクタデシルスルホン酸ナトリウム、ジヘプチルスルホン酸ナトリウム、ヘプチルスルホン酸カリウム、オクチルスルホン酸カリウム、ノニルスルホン酸カリウム、デシルスルホン酸カリウム、ドデシルスルホン酸カリウム、セチルスルホン酸カリウム、オクタデシルスルホン酸カリウム、ジヘプチルスルホン酸カリウム、ヘプチルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ノニルスルホン酸リチウム、デシルスルホン酸リチウム、ドデシルスルホン酸リチウム、セチルスルホン酸リチウム、オクタデシルスルホン酸リチウム、ジヘプチルスルホン酸リチウム等のアルキルスルホン酸塩等が挙げられる。

[0070] 難燃剤としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、ハイドロタルサイト等の水酸基または結晶水を有する金属水和物、ポリリン酸アミン、リン酸エステル等のリン酸

化合物、シリコン化合物等が挙げられ、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジプロピルホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェートなどのリン酸エステル系難燃剤が好ましい。

[0071] 染顔料としては、パラレッド、ファイヤーレッド、ピラゾロンレッド、チオインジコレッド、ペリレンレッドなどの赤色有機顔料、としてシアニンブルー、インダンスレンブルーなどの青色有機顔料、としてシアニングリーン、ナフトールグリーンなどの緑色有機顔料が挙げられ、これらの1種又は2種以上を使用することができる。

[0072] 有機色素としては、紫外線を可視光線に変換する機能を有する化合物が好ましく用いられる。

[0073] 蛍光体としては、蛍光顔料、蛍光染料、蛍光白色染料、蛍光増白剤、蛍光漂白剤などが挙げられる。

[0074] 光拡散剤や艶消し剤としては、ガラス微粒子、ポリシロキサン系架橋微粒子、架橋ポリマー微粒子、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。本発明の共重合体は、酸発生剤を含まないことが好ましい。

[0075] 本発明の成形体は、本発明の共重合体を含有してなるものである。本発明の成形体は、その製法において特に限定されない。本発明の成形体は、例えば、Tダイ法（ラミネート法、共押出法など）、インフレーション法（共押出法など）、圧縮成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法、真空成形法、射出成形法（インサート法、二色法、プレス法、コアバック法、サンドイッチ法など）などの溶融成形法ならびにセルキャスト重合法などのような反応成形法にて本発明の共重合体を成形することによって得ることができる。これら成形方法のうち、生産性の高さ、コストなどの点から、Tダイ法、インフレーション法、射出成形法、セルキャスト重合法が好ましい。

- [0076] また、本発明の成形体を得るにあたり、成形は、複数回行なってもよい。
- 例えば、本発明のメタクリル樹脂組成物を成形してペレット状の成形体を得たのち、かかるペレット状の成形体をさらに成形して所望の形状の成形体とすることができる。
- [0077] 本発明の成形体の一形態であるシートまたはフィルムは、押出成形法またはセルキャスト重合法が好ましい。得られるシートの厚さは、0.5 mm以上、例えば0.5～20 mmが好ましい。また、得られるフィルムの厚さは、好ましくは1 μ m～500 μ m、より好ましくは10 μ m～300 μ m、さらに好ましくは15～50 μ mである。
- [0078] 本発明の成形体の用途としては、例えば広告塔、スタンド看板、袖看板、欄間看板、屋上看板などの看板部材；ショーケース、仕切板、店舗ディスプレイなどのディスプレイ部品；蛍光灯カバー、ムード照明カバー、ランプシェード、光天井、光壁、シャンデリアなどの照明部品；ペンダント、ミラーなどのインテリア部品、ドア、ドーム、安全窓ガラス、間仕切り、階段腰板、バルコニー腰板、レジャー用建築物の屋根などの建築用部品；航空機風防、パイロット用バイザー、オートバイ、モーターボート風防、バス用遮光版、自動車用サイドバイザー、リアバイザー、ヘッドウィング、ヘッドライトカバーなどの輸送機関部品；音響映像用銘板、ステレオカバー、テレビ用保護マスク、自動販売機ディスプレイカバーなどの電子機器部品；保育器、レントゲン部品などの医療機器部品；機械カバー、計器カバー、実験装置、定規、文字盤、観察窓などの機器関係部品；液晶保護板、導光板、導光フィルム、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、各種ディスプレイの前面板、拡散板などの光学関係部品；道路標識、案内板、カーブミラー、防音壁などの交通関係部品；自動車内装用表面材、携帯電話の表面材、マーキングフィルムなどのフィルム部材；洗濯機の天蓋材やコントロールパネル、炊飯ジャーの天面パネルなどの家電製品用部材；その他、温室、大型水槽、箱水槽、時計パネル、バスタブ、サニタリー、デスクマット、遊技部品、玩具、溶接時の顔面保護用マスクなどが挙げられる。

実施例

[0079] 以下、実施例および比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、物性値等の測定は以下の方法によって実施した。

[0080] (GPCによるクロマトグラム測定およびクロマトグラムに基づく分子量分布などの決定)

試験対象の樹脂材料4mgをテトラヒドロフラン5mlに溶解させて、さらに0.1μmのフィルターでろ過して試験対象溶液を調製した。東ソー株式会社製のTSK gel Super Multi pore HZM-Mの2本とSuper HZ4000を直列に繋いだカラムが取り付けられ、且つ検出部が示差屈折率検出器であるGPC装置(東ソー株式会社製、HLC-8320)に試験対象溶液20μlを注入して、クロマトグラムを測定した。溶離剤としてテトラヒドロフランを流量:0.35ml/分で流し、カラム温度を40℃に設定した。

[0081] 検量線は標準ポリスチレン10点のデータを用いて作成した。分子量400~5000000の範囲の標準ポリスチレンをゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定し、リテンションタイムと分子量との関係を示す検量線を作成した。クロマトグラムの高分子量側の傾きがゼロからプラスに変化する点と、低分子量側のピークの傾きがマイナスからゼロに変化する点を結んだ線をベースラインとした。クロマトグラムが複数のピークを示す場合は、最も高分子量側のピークの傾きがゼロからプラスに変化する点と、最も低分子量側のピークの傾きがマイナスからゼロに変化する点を結んだ線をベースラインとした。

[0082] また、公知の計算法によって、クロマトグラムから、ポリスチレン換算の重量平均分子量Mwおよび数平均分子量Mn、さらに分子量分布(Mw/Mn)を算出した。

[0083] (¹H-NMR測定)

製造例で合成した化合物の構造確認や、実施例や比較例の共重合体中の共

重合組成は、 ^1H -NMRにて実施した。 ^1H -NMRスペクトルは、核磁気共鳴装置（Bruker社製 ULTRA SHIELD 400 PLUS）を用いて、試料10mgに対して溶媒として重水素化クロロホルム1mLを用い、室温、積算回数64回の条件にて、測定した。

[0084]（熱分解温度）

窒素雰囲気下、JIS K7120に準じて10℃/分の昇温速度で共重合体の熱質量分析（TG）を行った。250℃での重量を原点とし、2.5%重量減少する温度を熱分解温度とした。測定装置として、島津製作所製のTGA-50（品番）を用いた。

[0085]（加熱滞留試験）

メルトインデクサー（立山科学工業製 L-220）を用い、共重合体を260℃で1時間加熱した。加熱前後のサンプルについてGPC測定を実施し、 M_w/M_n を求め、変化率（加熱試験での M_w/M_n の変化率）を算出した。

[0086]（耐薬品性試験（耐メタノール性））

共重合体を熱プレス成形して、80mm×10mm×厚さ1.0mmの試験片を得た。試験片を23℃、50%RHの条件下で16時間以上静置し、調湿した。マイクロシリンジを用いて溶剤（メタノール）10mLを試験片に滴下し、外観を目視で観察した。

A：変化なし B：薄く液滴の跡が残る C：白濁 D：膨潤・溶解

[0087] 実施例および比較例に用いる単量体としては、以下のものを用意した。

[0088] ・メタクリル酸メチル（以下、「MMA」と表記する。）

・アクリル酸メチル（以下、「MA」と表記する。）

・メタクリル酸（3-ヒドロキシ-2,2-ジメチル）プロピル（式（2）参照、以下、「NPGMA」と表記する。）

・メタクリル酸（3-ヒドロキシ-2-シクロヘキシル）プロピル（式（3）参照、以下、「CHDMA」と表記する。）

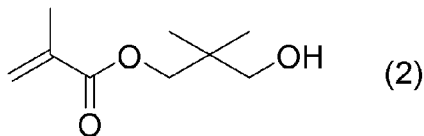
・メタクリル酸（３－ヒドロキシ－２，２－ジエチル）プロピル（式（４）参照、以下、「PRDMA」と表記する。）

・メタクリル酸（３－ヒドロキシ－２－ブチル－２－エチル）プロピル（式（５）参照、以下、「BEPMA」と表記する。）

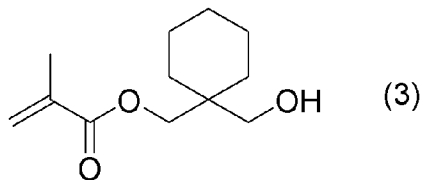
・メタクリル酸（２－ヒドロキシエチル）（以下、「HEMA」と表記する。）

なお、上記NPGMAは後述の製造例１、上記PRDMAは後述の製造例２、上記BEPMAは後述の製造例３、上記CHDMAは後述の製造例４により得られたものを使用した。

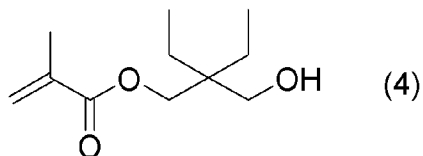
[0089] [化3]



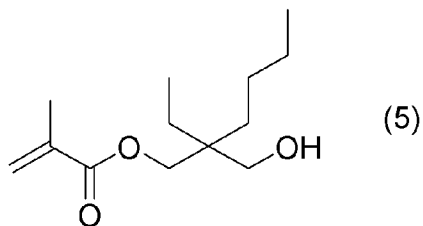
[0090] [化4]



[0091] [化5]



[0092] [化6]



[0093] <製造例１>

メタクリル酸（３－ヒドロキシ－２，２－ジメチル）プロピル（NPGM

A) の合成

温度計、攪拌機、滴下ロートを備え付けた四口フラスコに、644質量部のトルエン、313質量部の2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、12質量部のナトリウムメトキシド（28%メタノール溶液）、0.75質量部のヒドロキノンを仕込み攪拌した。60℃に昇温し、180質量部のメタクリル酸メチルを滴下ポートより1時間かけて滴下した。その後、600 Torrに減圧し、副生成物のメタノールを留去しながら、4時間反応させた。反応終了後、750質量部のイオン交換水で2回洗浄した。減圧蒸留により濃縮した後、カラムクロマトグラフィーにより精製することで、113質量部のメタクリル酸（3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル）プロピル（NPGMA、式(2)参照）を得た。

[0094] <製造例2>

メタクリル酸（3-ヒドロキシ-2-シクロヘキシル）プロピル（CHDMA）の合成

2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールの代わりに2-シクロヘキシル-1, 3-プロパンジオールを用い、70℃で反応させた以外は製造例1と同様にして、98質量部のメタクリル酸（3-ヒドロキシ-2-シクロヘキシル）プロピル（CHDMA、式(3)参照）を得た。

[0095] <製造例3>

メタクリル酸（3-ヒドロキシ-2, 2-ジエチル）プロピル（PRDMA）の合成

2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールの代わりに2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールを用いた以外は製造例1と同様にして、105質量部のメタクリル酸（3-ヒドロキシ-2, 2-ジエチル）プロピル（PRDMA、式(4)参照）を得た。

[0096] <製造例4>

メタクリル酸（3-ヒドロキシ-2-ブチル-2-エチル）プロピル（BEPMA）の合成

2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールの代わりに2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールを用いた以外は製造例1と同様にして、110質量部のメタクリル酸(3-ヒドロキシ-2-ブチル-2-エチル)プロピル(BEPMA、式(5)参照)を得た。式(2)~(5)のメタクリル酸エステルが得られたことは、 $^1\text{H-NMR}$ により確認した。

[0097] <実施例1>

充分乾燥させた攪拌装置付き耐圧容器内を窒素置換した。該耐圧容器に、7.9質量部のMMA、2.0質量部のNPGMA、0.1質量部のMA、0.012質量部のn-オクチルメルカプタンを仕込んだ。

[0098] 耐圧容器を窒素ガスにて十分置換した後、攪拌しながら140℃に昇温した。0.00015質量部のジ-*t*-ブチルパーオキサイド(日本油脂製：パーブチルD)を該耐圧容器に添加し、重合を開始した。重合開始から4時間後に室温まで冷却して重合を停止した。得られた溶液にトルエンの50質量部を添加して希釈した後に、メタノール4000質量部に注ぎ、固形物を析出させた。析出固形物をろ別し、充分に乾燥して、共重合体(A1)7.4質量部を得た。共重合体(A1)の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、MMAに由来する構造単位の含量は81.6質量%、NPGMAに由来する構造単位の含量は17.7質量%、MAに由来する構造単位の含量は0.8質量%であった。共重合体(A1)は、重量平均分子量(M_w)が209,000、分子量分布(M_w/M_n)が2.09であった。その他評価結果を表1に示す。

[0099] <実施例2>

該耐圧容器に、7.9質量部のMMA、2.0質量部のCHDMA、0.1質量部のMA、0.012質量部のn-オクチルメルカプタンを仕込んだ以外は実施例1と同様にして共重合体(A2)7.2質量部を得た。共重合体(A2)の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、MMAに由来する構造単位の含量は83.3質量%、CHDMAに由来する構造単位の含量は16.1質量%、MAに由来する構造単位の含量は0.7質量%であった。共重合体(A

2) は、重量平均分子量 (M_w) が 165,000、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.99 であった。その他評価結果を表 1 に示す。

[0100] <実施例 3>

該耐圧容器に、5.9 質量部の MMA、4.1 質量部の CHDMA、0.1 質量部の MA、0.012 質量部の *n*-オクチルメルカプタンを仕込んだ以外は実施例 1 と同様にして共重合体 (A3) 7.4 質量部を得た。共重合体 (A3) の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、MMA に由来する構造単位の含量は 65.3 質量%、CHDMA に由来する構造単位の含量は 35.5 質量%、MA に由来する構造単位の含量は 0.8 質量% であった。共重合体 (A3) は、重量平均分子量 (M_w) が 158,000、分子量分布 (M_w/M_n) が 2.08 であった。その他評価結果を表 1 に示す。

[0101] <実施例 4>

該耐圧容器に、7.9 質量部の MMA、2.0 質量部の PRDMA、0.1 質量部の MA、0.012 質量部の *n*-オクチルメルカプタンを仕込み、重合開始から 2 時間後に冷却した以外は実施例 1 と同様にして共重合体 (A4) 7.4 質量部を得た。共重合体 (A4) の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、MMA に由来する構造単位の含量は 83.3 質量%、PRDMA に由来する構造単位の含量は 16.0 質量%、MA に由来する構造単位の含量は 0.7 質量% であった。共重合体 (A4) は、重量平均分子量 (M_w) が 186,000、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.68 であった。その他評価結果を表 1 に示す。

[0102] <実施例 5>

該耐圧容器に、7.9 質量部の MMA、2.0 質量部の BEPMA、0.1 質量部の MA、0.012 質量部の *n*-オクチルメルカプタンを仕込み、重合開始から 2 時間後に冷却した以外は実施例 1 と同様にして共重合体 (A5) 7.2 質量部を得た。共重合体 (A5) の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、MMA に由来する構造単位の含量は 83.7 質量%、BEPMA に由来する構造単位の含量は 15.5 質量%、MA に由来する構造単位の含量は 0.

8質量%であった。共重合体（A 5）は、重量平均分子量（M_w）が187,000、分子量分布（M_w/M_n）が1.73であった。その他評価結果を表1に示す。

[0103] <比較例1>

該耐圧容器に、7.9質量部のMMA、2.0質量部のHEMA、0.1質量部のMA、0.012質量部のn-オクチルメルカプタンを仕込んだ以外は実施例1と同様にして共重合体（B 1）を得た。大半が容器底部で不溶化（ゲル化）していたため可溶分のみ回収し、物性評価を実施した。評価結果を表1に示す。

[0104] <比較例2>

該耐圧容器に、5.9質量部のMMA、4.1質量部のHEMA、0.1質量部のMA、0.012質量部のn-オクチルメルカプタンを仕込んだ以外は実施例1と同様にして共重合体（B 2）を得た。大半が容器底部で不溶化（ゲル化）していたため可溶分のみ回収し、物性評価を実施した。評価結果を表1に示す。

[0105]

[表1]

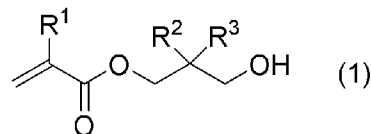
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
		A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2
仕込量(質量%)								
メタクリル酸メチル	MMA	79	79	59	79	79	79	59
式(1)で表される 単量体	NPGMA	20						
	CHDMA		20	40				
	PRDMA				20			
	BEPMA					20		
その他の単量体	MA	1	1	1	1	1	1	1
	HEMA						20	40
共重合体分子量								
重量平均分子量	g/mol	209,000	165,000	158,000	186,000	187,000	180,000	205,000
Mw/Mn		2.09	1.99	2.08	1.68	1.73	2.63	2.65
共重合体物性値								
ガラス転移温度	°C	121.1	117.7	115.9	112.8	102.8	114.1	110.8
熱分解温度	°C	315.8	305.8	309.3	302.2	282.5	265.6	257.3
加熱試験での Mw/Mn の変化率		1.04	1.08	1.20	1.02	1.00	1.52	2.28
耐メタノール性		A	A	A	A	A	C	C
備考							重合時 ゲル化	重合時 ゲル化

[0106] 表1から分かるように、式(1)で表される単量体に由来する構造単位を含有する共重合体(A1)～(A5)は、重合時にゲル化が起こらないことが分かる。また、熱分解温度が高いため、耐熱分解性に優れることがわかる。さらに、加熱試験前後のMw/Mnの変化率が小さいため、溶融成形時のゲルブツ発生が抑制されていることが分かる。また、耐薬品性に優れることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される単量体に由来する構造単位５～５０質量％およびメタクリル酸メチルに由来する構造単位５０～９５質量％を含むメタクリル共重合体。

[化1]



（式（１）中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に炭素数１～１５の直鎖状、分岐状又は環状の１価炭化水素基、又は、 R^2 、 R^3 は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。）

[請求項2] 前記式（１）で表される単量体が、 R^2 の炭素数と R^3 の炭素数の和が２～９である、請求項１に記載のメタクリル共重合体。

[請求項3] 重量平均分子量が４万～３０万である請求項１又は２に記載のメタクリル共重合体。

[請求項4] 重量平均分子量／数平均分子量の比が１．０１～３．０である請求項１～３のいずれか１項に記載のメタクリル共重合体。

[請求項5] ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで得られるクロマトグラムに基づいて算出されるポリスチレン換算の、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n について、２６０℃で１時間加熱処理を実施した後の値が、処理前の値の１．４倍以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載のメタクリル共重合体。

[請求項6] 前記２６０℃で１時間加熱処理を実施した後の M_w/M_n が、処理前の値の１．２倍以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載の共重合体。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の共重合体を８０質量％以上含有する成形体。

- [請求項8] 溶融成形体である請求項7に記載の成形体。
- [請求項9] 厚さ0.5 mm以上のシートである請求項7又は8に記載の成形体。
- [請求項10] 厚さ1 μm ～500 μm のフィルムである請求項7又は8に記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/023821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F220/06 (2006.01) i, C08J5/18 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08F220/06, C08J5/18

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-221394 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 01 October 2009, claims 1-5, paragraphs [0016], [0065]-[0067], [0070], [0125], [0131] & US 2009/0239179 A1, claim 1 & EP 2103592 A2	1-10
A	JP 02-225511 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 07 September 1990, claims 1, 2, page 6, upper left column, line 16 to upper right column, line 15, page 8, lower right column, line 17 to page 12, table 3, examples 16-18, 22, 23, 25-37 & US 5248809 A, claim 1 & EP 368606 A1	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"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

28.08.2018

Date of mailing of the international search report

11.09.2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/023821

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-113109 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 28 April 2005, claim 1, paragraphs [0050], [0053], [0058], [0067], example 24 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F220/06(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F220/06, C08J5/18

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-221394 A（信越化学工業株式会社）2009.10.01 請求項1-5、[0016]、[0065]-[0067]、[0070]、[0125]、[0131] & US 2009/0239179 A1、請求項1 & EP 2103592 A2	1-10
A	JP 02-225511 A（日本ペイント株式会社）1990.09.07 請求項1、2、第6頁左上欄第16行-同頁右上欄第15行、第8頁右下 欄第17行-第12頁第3表、実施例16-18、22、23、25-37 & US 5248809 A、請求項1	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.08.2018

国際調査報告の発送日

11.09.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 英司

4 J

4772

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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
A	& EP 368606 A1 JP 2005-113109 A (株式会社日本触媒) 2005.04.28 請求項 1、[0050]、[0053]、[0058]、[0067]、実施例 24 (ファミリーなし)	1-10