

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

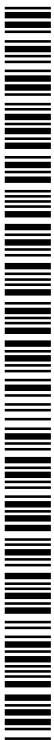
(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年12月6日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/165264 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 33/00 (2006.01) C08L 23/26 (2006.01)  
C08K 5/092 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063225
- (22) 国際出願日: 2012年5月23日(23.05.2012)
- (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 2011-119522 2011年5月27日(27.05.2011) JP  
特願 2011-199851 2011年9月13日(13.09.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井・デュポンポリケミカル株式会社 (DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 青山 正貴 (AOYAMA, Masataka) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸6番地 三井・デュポンポリケミカル株式会社内 Chiba (JP). 石井 俊幸 (ISHII, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸6番地 三井・デュポンポリケミカル株式会社内 Chiba (JP). 新家 洋一 (SHINYA, Youichi) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸6番地 三井・デュポンポリケミカル株式会社内 Chiba (JP). 伊達 憲一 (DATE, Kenichi) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井・デュポンポリケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 西山 崇, 外 (NISHIYAMA, Takashi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 H K新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2012/165264 A1

(54) Title: METHACRYLIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: メタクリル系樹脂組成物および成形体

(57) Abstract: [Solution] The present invention is a methacrylic resin composition containing a methacrylic resin (A) and a saponified polymer (B) obtained by alkali saponification of an ethylene-unsaturated carboxylic acid ester copolymer, the alkali ion concentration being 0.03 mol/kg to 2.8 mol/kg.

(57) 要約: 【解決手段】本発明は、メタクリル系樹脂(A)と、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリけん化してなる重合体けん化物(B)と、を含み、アルカリイオン濃度が0.03モル/kg~2.8モル/kgであるメタクリル系樹脂組成物である。

## 明 細 書

発明の名称：メタクリル系樹脂組成物および成形体

### 技術分野

[0001] 本発明は、メタクリル系樹脂組成物および成形体に関する。

### 背景技術

[0002] 各種プラスチック、合成繊維、合成紙等からなる消費材や工業製品に電気的要素が普及するにつれ、帯電防止性や、更に進んで、静電気除去性等の帯電防止性能を具備するプラスチックの需要が急増している。

このような帯電防止性プラスチックとして使用されているものの中にアイオノマー樹脂がある。

[0003] アイオノマーはエチレンと不飽和カルボン酸の共重合体を金属で部分的に中和したもので、アルカリ金属、特にK、Rb、Csイオンを含むものはそのイオン伝導により優れた帯電防止性を示すことが知られている。また、アイオノマーは、帯電防止剤で処理しなくても、樹脂そのものが導電性を示し、その結果半永久的に帯電防止効果を持続することが知られている。

[0004] このため、アイオノマーを用いた制電材料、その成形品や改良品は既に多数提案され、例えば、カリウム等のアルカリ金属をイオン源とするエチレン・不飽和カルボン酸共重合体アイオノマーにグリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールを配合したアイオノマー組成物からなる重合体用帯電防止材が開示されている（例えば、特開平08-134295号公報参照）。

[0005] また、中和度60%以上のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体カリウムアイオノマーに少量の多価アルコール系化合物又はアミノアルコール系化合物を添加したものとエチレン・（メタ）アクリル酸エステル・マレイン酸モノエステル共重合体との特定配合比の混合物からなり、非常電性、特にその湿度依存性の無いアイオノマー組成物が開示されている（例えば、特開2002-12722号公報参照）。

エチレン・（メタ）アクリル酸ランダム共重合体のカリウムアイオノマーとスチレン系重合体とからなる樹脂組成物の射出成形品が開示されている（例えば、特許第3565892号明細書参照）。

[0006] ところで、近年、帯電防止や静電気除去等の電气的性能に加えて、さらに透明性等の光学特性を兼ね備えた成型品が求められている。

メタクリル酸メチル樹脂 [Poly methyl methacrylate ; PMMA] 等に代表されるメタクリル系樹脂は、透明性に優れた樹脂として知られているが、帯電防止性については改善が求められていた。

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者等は、メタクリル系樹脂（A）と、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリけん化して得られた重合体けん化物とを含み、アルカリイオン濃度、好ましくはカリウムイオン濃度が特定濃度である樹脂組成物が、メタクリル系樹脂と同等に透明性に優れつつ、帯電防止性、耐溶剤性を示すことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。特にカリウムイオン濃度が特定濃度である樹脂組成物は極めて優れた帯電防止性を発現する。

[0008] すなわち、透明性、帯電防止性、および耐溶剤性に優れたメタクリル系樹脂組成物、ならびに成形体が必要とされている。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は鋭意検討した結果、本発明を完成した。すなわち本発明は

<1>

メタクリル系樹脂（A）と、

エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリけん化してなる重合体けん化物（B）と、

を含み、アルカリイオン濃度が0.03モル/kg～2.8モル/kgであるメタクリル系樹脂組成物である。

[0010] <2> メタクリル系樹脂（A）と、エチレン・不飽和カルボン酸エステ

ル共重合体をアルカリけん化してなる重合体けん化物（B）と、を含み、カリウムイオン濃度が0.03モル/kg～2.8モル/kgであるメタクリル系樹脂組成物である。

- [0011] <3> 前記メタクリル系樹脂（A）の含有量が、50質量%を超え100質量%未満であり、前記アルカリけん化がカリウムけん化であり、カリウムイオン濃度が0.1モル/kg～5.8モル/kgの範囲にある前記重合体けん化物（B）の含有量が、0質量%を超え50質量%未満である前記<2>に記載のメタクリル系樹脂組成物である。
- [0012] <4> さらに、ダイマー酸を含む前記<1>～前記<3>のいずれか1つに記載のメタクリル系樹脂組成物である。
- [0013] <5> 射出成形にて成形した2mm厚シートの表面抵抗率（23℃、50%RHの条件下、24時間エージングした後、印加電圧500V、印加時間10秒の条件で測定）が $1.0 \times 10^{14} \Omega / sq.$ 以下である前記<1>～前記<4>のいずれか1つに記載のメタクリル系樹脂組成物である。
- [0014] <6> カリウムけん化される前記エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体がエチレン・アクリル酸エステル共重合体である前記<2>～前記<5>のいずれか1つに記載のメタクリル系樹脂組成物である。
- [0015] <7> カリウムけん化される前記エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体における不飽和カルボン酸エステルに由来する構成単位の含有率が5質量%～50質量%の範囲にある前記<2>～前記<6>のいずれか1つに記載のメタクリル系樹脂組成物である。
- [0016] <8> 前記メタクリル系樹脂（A）が、メタクリル酸エステル樹脂である前記<1>～前記<7>のいずれか1つに記載のメタクリル系樹脂組成物である。
- [0017] <9> 前記不飽和カルボン酸エステルに由来する構成単位の含有率が、20質量%～35質量%の範囲にある前記<1>～前記<7>のいずれか1つに記載のメタクリル系樹脂組成物である。
- [0018] <10> 前記メタクリル系樹脂（A）の含有量が75質量%～97質量

%であり、前記重合体けん化物（B）の含有量が3質量%～25質量%である前記<1>～前記<9>のいずれか1つに記載のメタクリル系樹脂組成物である。

[0019] <11> 前記重合体けん化物（B）のカリウムイオン濃度が1モル/kg～3モル/kgの範囲である前記<2>～前記<10>のいずれか1つに記載のメタクリル系樹脂組成物である。

[0020] <12> 前記重合体けん化物（B）のけん化度が10%～90%の範囲である前記<1>～前記<11>のいずれか1つに記載のメタクリル系樹脂組成物である。

[0021] <13> 前記<1>～前記<12>のいずれか1つに記載のメタクリル系樹脂組成物を用いてなる成形体である。

### 発明の効果

[0022] 本発明によれば、透明性、帯電防止性、および耐溶剤性に優れたメタクリル系樹脂組成物、ならびに成形体を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0023] [図1A]図1Aは、実施例の耐溶剤性評価における試験片のせり上がり状態を模式的に示す斜視図である。

[図1B]図1Bは、実施例の耐溶剤性評価における試験片のせり上がり状態を模式的に示す側面図である。

[図2]図2は、耐溶剤性評価を行った後の試験片の状態を示す写真である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下に、本発明のメタクリル系樹脂組成物に係る実施形態について詳細且つ具体的に説明する。但し、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

[0025] <メタクリル系樹脂組成物>

本発明のメタクリル系樹脂組成物は、メタクリル系樹脂（A）と、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリけん化してなる重合体けん化物（B）と、を含み、アルカリイオン濃度が0.03モル/kg～2.

8モル/kgであるように構成される。本発明のメタクリル系樹脂組成物は、さらに必要に応じて、他の成分を含有していてもよい。

なお、数値範囲における「～」は、「～」の前後の数値を含むことを意味し、例えば、0.03モル/kg～2.8モル/kgはアルカリイオン濃度が「0.03モル/kg以上2.8モル/kg以下」であることを示す。

以下、メタクリル系樹脂(A)を「A成分」とも称する。また、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリけん化してなる重合体けん化物(B)を、単に「重合体けん化物(B)」または「B成分」とも称する。

[0026] A成分であるメタクリル系樹脂(A)は、透明性が高く(例えば、全光線透過率が85%以上)、光学特性に優れていることが知られている。

一方、B成分であるエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリけん化してなる重合体けん化物(B)は、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体を、アルカリ金属や、アルカリ土類金属によりけん化した化合物である。B成分は、主として、アルカリ金属の存在により優れた耐溶剤性を有し、また特にカリウム金属の存在により帯電防止性にも優れる。

[0027] 優れた透明性と帯電防止性とを兼ね備えた樹脂組成物を得るために、透明性の高いメタクリル系樹脂(A)と、帯電防止性の高い樹脂とを混合しても、これまで、帯電防止性を得ることはできても、透明性を維持しにくかった。これに対し、メタクリル系樹脂組成物を、上記構成とすることで、メタクリル系樹脂(A)の光学特性を維持したまま、帯電防止性を発現し、さらに耐溶剤性に優れることがわかった。

これは、次の理由によるものと推測される。

[0028] 樹脂組成物の透明性を制御する要素としては、構成成分の粒径等の大きさの相違や、屈折率等が考えられ、例えば、ある特定の構成成分の透明性が高くても、樹脂組成物を構成する各成分の屈折率が異なるとき、樹脂組成物自体の透明性を損なうと考えられる。

本発明のメタクリル系樹脂組成物においては、メタクリル系樹脂組成物を

構成する成分として、メタクリル系樹脂（A）のほかに、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリけん化してなる重合体けん化物（B）を用いた場合、メタクリル系樹脂組成物のアルカリイオン濃度が0.03モル/kg～2.8モル/kgであるように構成することで、メタクリル系樹脂（A）と、重合体けん化物（B）との屈折率がほぼ同じになる。

メタクリル系樹脂組成物のアルカリイオン濃度を上記範囲とする手法の詳細は後述するが、例えば、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体を、後述する範囲のけん化度でアルカリけん化してなる重合体けん化物を用いればよい。

[0029] 例えば、メタクリル系樹脂（A）としてメタクリル酸メチル樹脂（PMMA）を用いる場合、エチレン・（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体等のエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体のアルカリけん化物、特にカリウムけん化物は、メタクリル酸メチル樹脂（PMMA）と屈折率がほぼ同じである（JIS K7142「プラスチックー屈折率の求め方」に準拠した方法で測定したときのカリウムけん化物の屈折率 $n = 1.49$ ）。そのため、A成分とB成分とを混合しても、A成分であるPMMAの透明性を殆ど損なわずに、メタクリル系樹脂組成物として、高い透明性を発現するものと考えられる。

[0030] 一方、B成分由来の帯電防止性は、A成分との混合によっても損なわれ難いため、結果として、本発明のメタクリル系樹脂組成物は、A成分由来の優れた透明性を維持したまま、帯電防止性能にも優れるものと考えられる。

特に、B成分は高分子骨格中に帯電防止性能を保有するため、A成分とB成分とを混合しても、ブリードアウトの発生が見られず、通常帯電防止剤にありがちな、初期の帯電防止性能は良いものの時間の経過と共に当該性能が低下していくという現象が見られない。このため、本発明のメタクリル系樹脂組成物は、初期に発現する帯電防止性能を永続的に維持できる特徴を併せ持つ。

なお、本発明において、帯電防止性は、表面抵抗の値（表面抵抗率）、及

び、灰付着評価によって判断する。灰付着は、表面抵抗値よりも鋭敏な反応を示し、表面抵抗測定よりも厳しく帯電防止性を評価することができる。

[0031] また、本発明のメタクリル系樹脂組成物は、溶剤が接触してもひびが生じたり、割れたりしにくく、優れた耐溶剤性を有する。

次に、本発明のメタクリル系樹脂組成物が含み得る各成分について説明する。

[0032] [メタクリル系樹脂 (A)]

本発明のメタクリル系樹脂組成物は、メタクリル系樹脂 (A) を含む。

ここで、メタクリル系樹脂 (A) とは、メタクリル酸に由来する構成単位の含有率が50質量%を超えるメタクリル酸系樹脂、及び、メタクリル酸エステルに由来する構成単位の含有率が50質量%を超えるメタクリル酸エステル系樹脂をいう。

メタクリル酸系樹脂は、メタクリル酸の単独重合体 (メタクリル酸に由来する構成単位の含有率が100質量%)、メタクリル酸と他の1種または2種以上の共重合成分との共重合体が挙げられる。

メタクリル酸と共重合し得る前記共重合成分としては、例えば、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリル酸、 $\alpha$ -オレフィン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルモルホリン、ビニルピリドンテトラヒドロフルフリルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシアクリレート、エチレングリコールモノアクリレート、グリセリンモノアクリレート、無水マレイン酸、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等が挙げられる。

[0033] メタクリル酸エステル系樹脂は、メタクリル酸エステルの単独重合体 (メタクリル酸エステルに由来する構成単位の含有率が100質量%)、メタクリル酸エステルと他の1種または2種以上の共重合成分との共重合体が挙げられる。

メタクリル酸エステルと共重合し得る前記共重合成分としては、例えば、アクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -オレフィン、アクリ

ロニトリル、ビニルピリジン、ビニルモルホリン、ビニルピリドンテトラヒドロフルフリルアクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N，N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシアクリレート、エチレングリコールモノアクリレート、グリセリンモノアクリレート、無水マレイン酸、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等が挙げられる。

[0034] また、メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸アルキルエステルが好ましい。メタクリル酸アルキルエステルのアルキル部位は、直鎖状でも、分岐状でも、環状でもよく、炭素数1～12のものを挙げるができる。より具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、セカンダリーブチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル等のアルキル基を例示することができる。

アルキル部位の炭素数は1～5であることが好ましく、1～3であることがより好ましく、1であること、すなわち、メタクリル酸メチル(MMA)であることが特に好ましい。

[0035] メタクリル系樹脂(A)は、上記の中から1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

メタクリル系樹脂(A)としては、上記の中でも、メタクリル酸エステル系樹脂が好ましく、メタクリル酸メチル系樹脂がより好ましく、メタクリル酸メチルの単独重合体であるメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)が特に好ましい。

[0036] メタクリル系樹脂(A)は、230℃、3.8kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)[JIS K7210-1999に準拠]が、0.1g/10分～100g/10分であることが好ましく、0.5g/10分～50g/10分であることがより好ましい。

[0037] また、メタクリル系樹脂(A)は、常法によって合成することができる。

例えば、メタクリル酸エステル系樹脂は、アセトシアンヒドリン(ACH)を用いたACH法、ナフサのC4留分からブタジエンを分離したスペントBBに含まれるイソブチレンを用いたイソブチレン直接酸化法等によって合

成すればよい。

[0038] [エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリけん化してなる重合体けん化物 (B)]

本発明のメタクリル系樹脂組成物は、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリけん化してなる重合体けん化物 (B) を含む。

重合体けん化物 (B) に用いる素材樹脂であるエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体としては、エチレンと、不飽和カルボン酸のアルキルエステル、例えばアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、エタクリル酸アルキルエステル、クロトン酸アルキルエステル、フマル酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル、マレイン酸モノアルキルエステル、無水マレイン酸アルキルエステル、イタコン酸アルキルエステル及び無水イタコン酸アルキルエステルと、からなる共重合体を例示することができる。

[0039] アルキルエステルのアルキル部位としては、炭素数 1 ~ 12 のものを挙げることができ、より具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、セカンダリーブチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル等のアルキル基を例示することができる。

本発明では、不飽和カルボン酸エステルとして、特にアクリル酸又はメタクリル酸のメチルエステル、エチルエステル、ノルマルブチルエステル、イソブチルエステルが好ましい。

本発明において、特に好ましいエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体は、エチレン (メタ) アクリル酸エステル共重合体であり、とりわけ、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸ノルマルブチル共重合体、エチレン・アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン・メタアクリル酸メチル共重合体、エチレン・メタアクリル酸エチル共重合体、エチレン・メタアクリル酸ノルマルブチル共重合体、エチレン・メタアクリル酸イソブチル共重合体が好ましい。

[0040] 前記けん化前のエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体における不

飽和カルボン酸エステルに由来の構成単位の含有率は、5質量%～50質量%が好ましく、20質量%～35質量%のものがより好ましい。即ち、不飽和カルボン酸エステルに由来の構成単位の含有率がこの範囲にあると、帯電防止性、柔軟性、他樹脂との混和性のバランスに優れる。

また、前記けん化前のエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体の190℃、2160g荷重におけるメルトフローレート(MFR)〔JIS K 7210-1999に準拠〕は、1g/10分～1300g/10分の範囲にあることが好ましい。

また、前記けん化前のエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体は2種以上を混合して用いてもよい。

[0041] なお、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体を構成する不飽和カルボン酸エステル共重合体が、アクリル酸メチルである場合における「不飽和カルボン酸エステルに由来の構成単位の含有率」を、『MA含量』とも称する。

また、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体を構成する不飽和カルボン酸エステル共重合体が、アクリル酸エチルである場合における「不飽和カルボン酸エステルに由来の構成単位の含有率」を、『EA含量』とも称する。

[0042] このようなエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体は、例えばそれ自体公知の高圧ラジカル共重合により製造される。

[0043] 本発明では、前記エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリけん化する。けん化に用いる苛性アルカリの金属イオン種としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属が上げられる。中でも、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)等のアルカリ金属が好ましく、帯電防止性の観点から、カリウムでのけん化が好ましい。

[0044] 重合体けん化物(B)においては、カルボン酸アルカリ塩としてけん化物中に存在するアルカリイオン濃度は0.1モル/kg～5.8モル/kg、

より好ましくは1モル/kg～3モル/kgの範囲である。

アルカリイオン濃度が前記下限以上であると、帯電防止性に必要とされる $10^{14}\Omega\cdot\text{sq}$ 程度以下の表面抵抗率を得ることができ、一方前記上限以下であると、熔融粘度が高くなりすぎる事がなく、成形性、加工性が良好である。

[0045] 重合体けん化物(B)は、成形性、加工性の面から230℃、10kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)〔JIS K7210-1999に準拠〕が0.01g/10分～100g/10分、特に0.1g/10分～50g/10分のものが好適である。

[0046] 本発明においては、重合体けん化物(B)のうち、アルカリけん化されるべきエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体中の全不飽和カルボン酸エステル基単位のリモ量に対し、けん化後、カルボン酸アルカリ塩として存在するアルカリイオン量のリモ量の割合が0.1～0.9の範囲にあるもの、即ち、けん化度が10%～90%の範囲、好ましくは20%～80%、更に好ましくは30%～70%にある重合体けん化物は、帯電防止性や他樹脂との混和性の観点から好ましい。

[0047] 因みに、本発明において、重合体けん化物(B)を構成する共重合体中のエステル成分は、例えば、アルカリ金属によるけん化反応により、部分的にアルカリ金属塩成分に変化するので、けん化物はエチレン単位、不飽和カルボン酸エステル単位、不飽和カルボン酸アルカリ金属塩単位を含有する共重合体となり、遊離のカルボキシル基単位は含有しない。

本発明における重合体アルカリけん化物(B)は、メタクリル系樹脂(A)とブレンドしても、その物性、例えばアイゾッド(IZOD)衝撃強度などで代表される耐衝撃性を実質的に損なうことなく、帯電防止性を発現することができる。

[0048] エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体のアルカリけん化は、苛性アルカリ等によりそれ自体公知の方法で行えばよい。例えば、アルカリけん化の方法は、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体と所定量の水酸

化アルカリ等の苛性アルカリとを押出機、ニーダー、バンバリーミキサ等の混練装置中で、例えば100℃～250℃の温度下で熔融混合するか、あるいはエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体を上記混練装置で熔融均質化し、その後、所定量の水酸化アルカリ等の苛性アルカリを加えることにより、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体のエステル部分と苛性アルカリを反応させてけん化物とする方法を例示することができる。

[0049] 本発明のメタクリル系樹脂組成物は、高い帯電防止性と高い透明性とを両立する観点、また、A成分とB成分との混和性の観点、さらには、耐溶剤性の観点から、メタクリル系樹脂(A)の含有量が50質量%を超え100質量%未満であり、重合体けん化物(B)の含有量が、0質量%を超え50質量%未満であることが好ましく、メタクリル系樹脂(A)の含有量が75質量%～97質量%(75質量%以上97質量%以下)であり、重合体けん化物(B)の含有量が、3質量%～25質量%であることがより好ましい。

[0050] [ダイマー酸]

本発明のメタクリル系樹脂組成物は、成形性や加工性を高める観点から、さらに、ダイマー酸およびダイマー酸金属塩の少なくとも1種を含むことが好ましい。

ダイマー酸は、不飽和脂肪酸の2分子又はそれ以上の分子が重合反応して得られる多価カルボン酸であって、通常2種類以上の混合物として得られ、混合物として各種の用途に供されている。

また、ダイマー酸は、炭素原子数8～22の直鎖状又は分岐状の不飽和脂肪酸を二量化することによって得られるものであり、その誘導体も含まれる。ダイマー酸の誘導体としては、水素添加物などを挙げることができる。具体的には、前記ダイマー酸に水添して、含有される不飽和結合を還元した水添ダイマー酸などが使用できる。

ダイマー酸を重合体けん化物(B)とともに含有することにより、重合体けん化物(B)の流動性が向上する。

[0051] ダイマー酸は、例えば、3-オクテン酸、10-ウンデセン酸、オレイン



300〔ハリマ化成（株）製〕、ツノダイム205、395〔築野食品工業（株）製〕、エンポール1026、1028、1061、1062〔コグニス（株）製〕、水素添加ダイマー酸として例えば、エンポール1008、1012〔コグニス（株）製〕などが挙げられる。

[0059] 本発明のメタクリル系樹脂組成物は、前記のように重合体けん化物（B）〔B成分〕を含むものである。当該組成物を製造する際に、B成分とダイマー酸成分とを溶融混合する場合には、B成分中のアルカリ金属とダイマー酸成分中のカルボキシ基の一部または全部とが反応してダイマー酸のアルカリ金属塩の構造となり得る。このため、本発明のメタクリル系樹脂組成物中にダイマー酸を含有する態様として、ダイマー酸アルカリ金属塩の形でダイマー酸を配合する態様を含むことができる。ダイマー酸アルカリ金属塩としては、ダイマー酸リチウム塩（部分塩を含む）、ダイマー酸ナトリウム塩（部分塩を含む）、ダイマー酸カリウム塩（部分塩を含む）、ダイマー酸ルビジウム塩（部分塩を含む）、ダイマー酸セシウム塩（部分塩を含む）を例示できるが、好ましくはダイマー酸カリウム塩（部分塩を含む）である。

[0060] 本発明のメタクリル系樹脂組成物中のダイマー酸の含有量は、ダイマー酸と既述の重合体けん化物（B）との合計量が、0質量%を超え50質量部未満であることが好ましく、3質量%～25質量%であることがより好ましい。

[0061] 重合体けん化物（B）とダイマー酸との合計質量に対するダイマー酸の含有率は、1質量%～50質量%であることが好ましい。

重合体けん化物（B）とダイマー酸との合計質量に対するダイマー酸の含有率が1質量%以上であることで、本発明のメタクリル系樹脂組成物中の重合体けん化物（B）の均一分散性を向上することができ、また、メタクリル系樹脂組成物として良好な溶融流動性〔例えば、230℃、荷重10kgにおけるMFR（JIS K7210-1999に準拠）が5g/10分以下〕を付与できる。

重合体けん化物（B）とダイマー酸との合計質量に対するダイマー酸の含

有率が50質量%以下であることで、重合体けん化物（B）の溶融流動性を成形加工に適切な範囲とすることができる。重合体けん化物（B）とダイマー酸との合計質量に対するダイマー酸の含有率は、2質量%～30質量%、特に3質量%～15質量%であることがより好ましい。

[0062] [メタクリル系樹脂組成物のアルカリイオン濃度]

本発明のメタクリル系樹脂組成物は、アルカリイオン濃度が0.03モル/kg～2.8モル/kgである。

メタクリル系樹脂組成物を既述のA成分とB成分とを含む樹脂組成物とする上で、優れた帯電防止性と、優れた透明性とを両立するため、メタクリル系樹脂組成物のアルカリイオン濃度を上記範囲とする。前記アルカリイオン濃度がカリウムイオン濃度である場合は、特に帯電防止性に優れる。

本発明のメタクリル系樹脂組成物は、アルカリイオン濃度が0.03モル/kg～2.8モル/kgであれば、A成分とB成分とは、既述の範囲で自由に構成することができる。例えば、カリウムイオン濃度を前記範囲にする方法は、B成分としてアルカリけん化がカリウムけん化である重合体けん化物（B）を用いることができ、重合体けん化物（B）を構成するエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体のけん化度を10%～90%の範囲とした重合体けん化物（B）をメタクリル系樹脂組成物に含めればよい。

[0063] 一方、B成分としてカリウムけん化された重合体けん化物（B）を用いない場合は、別途、水酸化カリウム等のカリウム化合物を用意し、A成分及びB成分の含有量に応じてカリウム化合物の含有量を調整しつつ、メタクリル系樹脂組成物に含めればよい。

[0064] 本発明のメタクリル系樹脂組成物には、更に、本発明の目的を損なわない範囲で各種添加剤を配合することができる。

このような添加剤の例としては、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、ブロッキング防止剤、可塑剤、粘着剤、無機充填剤、ガラス繊維、カーボン繊維などの強化繊維、顔料、染料、難燃剤、難燃助剤、発泡剤、発泡助剤などを挙げることができる。

また、少量であれば、通常の帯電防止剤を配合することもできる。

[0065] 前記メタクリル系樹脂組成物を得る方法としては、メタクリル系樹脂（A）と、予め調製された重合体けん化物（B）と、ダイマー酸等の必要に応じて含有すべき成分とを、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサ、ニーダー等で熔融加熱混合する方法等を例示できる。

[0066] <成形体>

本発明の成形体は、本発明のメタクリル系樹脂組成物を用いて構成される。

メタクリル系樹脂組成物の成形方法としては、熔融押出、射出成形、ブロー成形、延伸成形等、種々の方法が挙げられる。また、既述のように、本発明のメタクリル系樹脂組成物は、優れた帯電防止性と優れた透明性とを兼ね備えていることから、成形体としては、具体的には、透明な高分子型帯電防止材が挙げられる。

## 実施例

[0067] 次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。但し、本発明は、これらの例によって何ら制限されるものではない。

なお、下記の実施例、比較例に用いた原料、合成した重合体けん化物及び重合体組成物の評価方法は次の通りである。

[0068] 1. 原料

－ A成分〔アクリル系樹脂（A）〕－

・ PMMA－1

三菱レイヨン株式会社製、商品名：（登録商標）アクリペットMD

MFR＝6 g／10分（230℃、荷重3.8 kg、JIS K7210－1999に準拠）、アルカリ濃度0モル/kg

・ PMMA－2

三菱レイヨン株式会社製、商品名：（登録商標）アクリペットVH

MFR＝2 g／10分（230℃、荷重3.8 kg、JIS K7210－1999に準拠）、アルカリ濃度0モル/kg

## ・ PMMA-3

三菱レイヨン株式会社製、商品名：（登録商標）アクリペットMF

MFR = 14 g / 10分（230℃、荷重3.8kg、JIS K7210-1999に準拠）、アルカリ濃度0mol/kg

## ・ PMMA-4

旭化成ケミカルズ株式会社製、商品名：（登録商標）デルペット80N

MFR = 2 g / 10分（230℃、荷重3.8kg、JIS 7210-1999に準拠）、アルカリ濃度0mol/kg

[0069] -B成分（B1～B3、およびB6～B10）ならびに比較用B成分（B4～B5）-

## ・ B1

エチレン・メチルアクリレート共重合体（エチレン含量70質量%、MA含量30質量%、MFR = 15 g / 10分；190℃×2160g荷重）の50%カリウムけん化物

MFR = 2 g / 10分（230℃、荷重10kg、JIS K7210-1999に準拠）、カリウムイオン濃度1.7mol/kg

[0070] ・ B2

下記B2-Aと下記B2-Bとを、B2-A/B2-B = 85.7/14.3（質量%）で混合した組成物

MFR = 2 g / 10分（230℃、10kg荷重、JIS K7210-1999に準拠）、カリウムイオン濃度1.46mol/kg

[B2-A]

エチレン・エチルアクリレート共重合体（エチレン含量66質量%、EA含量34質量%、）の50%カリウムけん化物、カリウムイオン濃度1.70mol/kg

[B2-B]

ダイマー酸〔商品名ツノダイムT395、築野食品工業社製〕

（成分組成：

ダイマー酸 76.2 質量%、モノマー酸 10 質量%、トリマー酸 13.8 質量%)

[0071] ・ B 3

エチレン・エチルアクリレート共重合体 (エチレン含量 75 質量%、EA 含量 25 質量% MFR=800 g/10分:190°C×2160 g 荷重) の 60%カリウムけん化物 MFR=27.5 g/10分 (230°C、荷重 10 kg、JIS K7219-1999 に準拠)、カリウムイオン濃度 1.50 モル/kg

[0072] ・ B 4

BASF ジャパン社製の高分子型帯電防止剤

商品名「イルガスタット P18」

(ポリアミド系共重合体をベースとした高分子量タイプの混合物)

・ B 5

三洋化成工業株式会社製の高分子型帯電防止剤

商品名「ペレスタット NC6321」

(ポリエーテルエステルアミドブロックコポリマー)

・ B 6

エチレン・エチルアクリレート共重合体 (エチレン含量 75 質量%、EA 含量 25 質量% MFR=250 g/10分 190°C×2160 g 荷重) の 44%カリウムけん化物

MFR=14 g/10分 (230°C、10 kg 荷重、JIS 7210-1999 に準拠)、カリウムイオン濃度 1.10 モル/kg)

[0073] ・ B 7

下記 B7-A と上記 B2-B とを、B7-A/B2-B=95/5 (質量%) で混合した組成物

MFR=9 g/10分 (230°C、10 kg 荷重、JIS K7210 に準拠)、カリウムイオン濃度 1.38 モル/kg

[B7-A]

エチレン・エチルアクリレート共重合体（エチレン含量75質量%、EA含量25質量% MFR=250g/10分 190℃×2160g荷重）の58%カリウムけん化物

MFR=2.9g/10分（230℃、10kg荷重、JIS7210-1999に準拠）、カリウムイオン濃度1.45モル/kg

[0074] ・ B 8

下記B8-Aと上記B2-Bとを、B7-A/B2-B=90/10（質量%）で混合した組成物

MFR=45g/10分（230℃、10kg荷重、JIS K7210に準拠）、カリウムイオン濃度1.41モル/kg

[B8-A]

エチレン・エチルアクリレート共重合体（エチレン含量75質量%、EA含量25質量% MFR=250g/10分 190℃×2160g荷重）の63%カリウムけん化物

MFR=1.7g/10分（230℃、10kg荷重、JIS7210-1999に準拠）、カリウムイオン濃度1.57モル/kg

[0075] ・ B 9

エチレン・エチルアクリレート共重合体（エチレン含量75質量%、EA含量25質量% MFR=250g/10分 190℃×2160g荷重）の31%カリウムけん化物

MFR=45g/10分（230℃、10kg荷重、JIS7210-1999に準拠）、カリウムイオン濃度0.77モル/kg

[0076] ・ B 1 0 （比較用；非けん化物）

エチレン・エチルアクリレート共重合体（エチレン含量81質量%、EA含量19質量%）、MFR=5g/10分（190℃×2160g荷重）、MFR=120g/10分（230℃、10kg荷重、JIS7210-1999に準拠）、カリウムイオン濃度0モル/kg

[0077] なお、重合体けん化物（B）である上記B1、B2、B2-A、B3、B

6、B7、B7-A、B8、B8-A、及びB9は、次のようにして得た。

けん化物調製用素材樹脂（ベース樹脂）として、表1に示すエチレン・アクリル酸エステル共重合体（ランダム共重合体）10kgと、それぞれのけん化度に見合う水酸化カリウム（KOH）（例えば、B1の場合、KOH純度85%のKOH試薬を1.15kg）とを混練装置にフィードした。次いで、混練装置中でエチレン・アクリル酸エステル共重合体と水酸化カリウムとを熔融、反応させ、押出すことにより、各重合体けん化物を得た。

重合体けん化物中にアクリル酸カリウム塩の形で存在するカリウムイオン濃度（Kイオン量）は、表1に示す値〔mol/kg〕であった。また、けん化前のエチレン・アクリル酸エステル共重合体における全アクリル酸エステル基単位に対するけん化物中に存在するアルカリ金属イオンモル量の割合（百分率；けん化度）も表1に示した。

比較のため、非けん化物であるB10も示した。

[0078] [表1]

重合体 けん化物	エチレン・アクリル酸エステル共重合体 (ランダム共重合体)	エチレン 種	けん化度 [mol%]	金属種	金属イオン 濃度 [mol/kg]	MFR [g/10分]
B1	エチレン・メチルアクリレート共重合体	MA	50	K	1.70	2
B2	エチレン・エチルアクリレート共重合体	EA	50*	K	1.46	2
B3	エチレン・エチルアクリレート共重合体	EA	60	K	1.50	27.5
B6	エチレン・エチルアクリレート共重合体	EA	44	K	1.10	14
B7	エチレン・エチルアクリレート共重合体	EA	58*	K	1.38	9
B8	エチレン・エチルアクリレート共重合体	EA	63*	K	1.41	45
B9	エチレン・エチルアクリレート共重合体	EA	31	K	0.77	45
B10	エチレン・エチルアクリレート共重合体	EA	0	-	0.00	120

[0079] 表1中、\*は、「B2」欄、「B7」欄、および「B8」欄におけるけん化度が、B2、B7、及びB8自体についての物性値ではなく、それぞれ、ベースとなるB2-A、B7-A、及びB8-Aの物性であることを示す。

[0080] 重合体けん化物（B1、B2、B2-A、B3、B6、B7、B7-A、

B 8、B 8 - A、及びB 9) 中のアルカリ金属イオン量 (金属イオン濃度) は、以下の方法で測定した。

試料をキシレン/ブタノールの混合溶媒を用い、塩酸により脱メタル処理を行い、チモールブルー指示薬を用いて滴定し、生成したカルボキシ基 (COOH) の量 (モル量) を測定した。生成したカルボキシ基 (COOH) の量 (モル量) は、COOM<sup>+</sup>のモル量と等しいことから、この生成したカルボキシ基 (COOH) のモル量より試料 1 kg あたりのCOOM<sup>+</sup>のモル量 (金属イオン濃度) を算出した。

[0081] -メタクリル系樹脂組成物の製造、及び成形体の製造-

[実施例 1]

上記「1. 原料」に示したA成分と、B成分とを、下記表2のごとく配合し (表2中、「配合比」の単位は〔質量%〕)、溶融せずに混合し、組成物1を得た。

得られた組成物1を下記射出成形機に投与し、下記条件にて射出成形して、150mm×80mm×厚さ2mmの角板シート (成形体1) を得た。

-射出成形機および射出成形条件-

- ・射出成形機：東芝機械社製、IS-220F
- ・成形温度：240℃
- ・金型：金型6点取り
- ・金型温度：50℃

[0082] [実施例2~10、13、14、ならびに、比較例4~7および9]

上記「1. 原料」に示したA成分と、B成分とを、下記表2のごとく配合し (表2中、「配合比」の単位は〔質量%〕)、二軸押出機にて、溶融混練し、組成物2~10、13、14、ならびに、組成物104~107、および109を得た。

実施例1における成形体1の製造において、組成物1に代えて、得られた組成物2~10、13、14、ならびに、組成物104~107および109をそれぞれ用いた他は同様にして、150mm×80mm×厚さ2mmの

角板シート（成形体 2～10、13、14、ならびに、成形体 104～107 および 109）を得た。

[0083] [比較例 1～比較例 3 および比較例 8]

比較例 1～比較例 3 および比較例 8 においては、A 成分のみを用い、実施例 1 と同様にして、角板シート（成形体 101～103 および 108）を得た。

[0084] [実施例 11、及び実施例 12]

上記「1. 原料」に示した A 成分と、B 成分とを、下記表 2 のごとく配合し（表 2 中、「配合比」の単位は〔質量%〕）、溶融せずに混合し、組成物 11、及び組成物 12 を得た。

得られた組成物 11、及び組成物 12 を下記射出成形機に投与し、下記条件にて射出成形して、150 mm×80 mm×厚さ 2 mm の角板シート（成形体 11、及び成形体 12）を得た。

[0085] ー射出成形機および射出成形条件ー

・射出成形機：東芝機械社製、IS-220F

・成形温度：240℃

・金型：金型 6 点取り

金型温度：50℃（チラー温度）

[0086] 2. 評価項目及び評価方法

シート状の成形体 1～14 および成形体 101～109 について、下記評価を行ない、評価結果を表 2 に示した。

[0087] [帯電防止性評価]

1) 表面抵抗値（表面抵抗率）

各成形体を、恒温恒湿（23℃、50%RH）下で、24 時間エージングした後、下記電気抵抗測定器を用いて、印加電圧 500 V、印加時間 10 秒の条件で、試料の表面抵抗値〔 $\Omega / \text{sq.}$ 〕を測定した。この電気抵抗測定器の測定限界（測定上限値）は、 $1.0 \times 10^{14} \Omega / \text{sq.}$ であった。

なお、表面抵抗値は、3 回測定し、その平均値を表 2 に示した。表面抵抗

値は、数値が大きいほど絶縁性が大きく、数値が小さいほど導電性が大きいことを示す。許容範囲は、 $1.0 \times 10^{14} \Omega / sq.$ 以下である。

[0088] ー電気抵抗測定条件ー

- ・測定使用機器：（株）三菱化学アナリティック社製、Hiresta-UP MCP-HT450、MCP-JB03
- ・測定モード：表面抵抗（Surface Resistivity）
- ・プローブ：JIS/ASTM（JボックスUタイプ）

[0089] 2) 灰付着試験

各成形体を除電ブロワーで除電し、500gの錘をさらし布に包み、錘重のみで3回同方向に擦った。成形体のシート表面と灰との距離が1cmになるよう成形体を近づけ、灰の付着レベルを目視で確認し、下記基準で判定した。

ー評価基準ー

- D：灰がシート表面全面に付着している。
- C：シート表面に灰付着がみられ、吹いても灰が残っている。
- B：シート表面に灰が僅かに付着（1－2点）するが、吹けば灰がなくなる。
- A：シート表面に灰が全く付着していない。

[0090] [透明性評価]

各成形体の全光線透過率（JIS K7361に準拠）およびHaze（JIS K7105に準拠）を、（株）村上色彩技術研究所社製のヘイズメーター、HM-150を用いて測定した。

全光線透過率およびHAZEは、各成形体につき、それぞれ、3回測定し、その平均値を表2に示した。なお、表2中、全光線透過率およびHazeの単位は、共に〔%〕である。

全光線透過率の許容範囲は85%以上であり、Hazeの許容範囲は20%以下である。

[0091] [メタクリル系樹脂組成物のカリウムイオン濃度]

実施例 1 ~ 18、及び比較例 9 の各メタクリル系樹脂組成物のカリウムイオン濃度（Kイオン濃度）を、配合割合から算出し、表 2 及び表 4 に示した。

[0092] [表2]

	組成物				成形体 No.	物性			
	成分		配合比	Kイオン濃度 [mol/kg]		帯電防止性 表面抵抗	透明性		
	A	B					灰付着	全光線透過率	Haze
			A	B					
実施例 1	PMMA-1	B1	95	5	0.085	B	$1.6 \times 10^{12}$	93.3	3.3
実施例 2	PMMA-1	B1	80	20	0.340	A	$3.2 \times 10^9$	90.9	18.5
実施例 3	PMMA-1	B2	90	10	0.146	A	$4.5 \times 10^{11}$	90.6	4.2
実施例 4	PMMA-1	B3	90	10	0.150	A	$6.0 \times 10^{11}$	92.6	3.1
実施例 5	PMMA-1	B3	80	20	0.300	A	$4.2 \times 10^{11}$	92.0	5.3
実施例 6	PMMA-2	B2	90	10	0.146	A	$4.2 \times 10^{10}$	89.7	8.2
実施例 7	PMMA-3	B2	80	20	0.292	A	$8.0 \times 10^9$	88.7	7.6
実施例 8	PMMA-2	B6	95	5	0.055	C	$4.0 \times 10^{12}$	91.6	1.7
実施例 9	PMMA-4	B6	95	5	0.055	C	$2.0 \times 10^{12}$	91.4	1.8
実施例 10	PMMA-4	B7	95	5	0.069	B	$1.0 \times 10^{12}$	91.5	1.5
実施例 11	PMMA-4	B7	95	5	0.069	B	$8.0 \times 10^{11}$	91.6	2.3
実施例 12	PMMA-4	B7-A	95	5	0.073	B	$6.0 \times 10^{11}$	91.9	2.4
実施例 13	PMMA-1	B8	90	10	0.141	B	$3.0 \times 10^{10}$	91.0	3.9
実施例 14	PMMA-2	B9	90	10	0.077	C	$2.0 \times 10^{12}$	90.4	6.3
比較例 1	PMMA-1	---	100	---	---	D	---	94.2	1.1
比較例 2	PMMA-2	---	100	---	---	D	---	92.6	0.3
比較例 3	PMMA-3	---	100	---	---	D	---	92.6	0.5
比較例 4	PMMA-1	B4	80	20	0	A	$3.7 \times 10^{10}$	73.9	66.1
比較例 5	PMMA-1	B5	90	10	0	A	$3.0 \times 10^{11}$	61.3	45.4
比較例 6	PMMA-2	B5	90	10	0	A	$3.5 \times 10^{11}$	65.1	35.7
比較例 7	PMMA-3	B5	90	10	0	A	$2.9 \times 10^{11}$	59.2	61.7
比較例 8	PMMA-4	---	100	---	---	D	---	92.5	1.1
比較例 9	PMMA-2	B10	90	10	0	D	---	78.4	34.8

[0093] 表 2 から分かるように、メタクリル系樹脂（A）のみからなる比較例 1 ~ 3 及び比較例 8 の成形体 101 ~ 103 及び 108 は、透明性が高いものの

、灰が付着し、表面抵抗が測定限界を超えており、本発明で求める帯電防止性は発現しなかった。一方、A成分と比較用B成分とを含む比較例4～7の成形体104～107は、帯電防止性を有するものの、メタクリル系樹脂と同等の透明性は得られなかった。

しかし、A成分とB成分とを含む実施例1～7の成形体1～7は、メタクリル系樹脂と同等の高い透明性を維持したまま、優れた帯電防止性を示した。特に、ダイマー酸を含むB2を用いた実施例3、6、及び7の成形体3、6、及び7は、A：Bの配合比が同じ他の実施例との比較において、帯電防止性が優れ、ダイマー酸の量が特に多い実施例7の成形体7は、全実施例の中でも特に優れた帯電防止性を示した。

このように本発明によれば、全光線透過率が85%以上、特に88%～95%の範囲のものが得られ、Haze（ヘイズ）が20%以下、特に20%～3%の範囲のものが得られる。

[0094] <耐溶剤性評価>

[実施例15～実施例18、及び比較例10]

実施例15～実施例18、及び比較例10について、次のようにして成形体15～18及び成形体110を製造し、各成形体について、耐溶剤性の評価を行なった。

[0095] 一試験片（成形体）の製造一

実施例15～実施例18においては、A成分と、B成分とを、下記表4のごとく配合し（表4中、「配合比」の単位は〔質量%〕）、混合して、実施例15～実施例18の各組成物を得た。実施例15～実施例18において、A成分とB成分との混合は、溶融せずにそのまま混合した場合は、表4中「組成物」「混合仕様」欄に「Dry」と示し、溶融して混合した場合は、表4中「組成物」「混合仕様」欄に「Melt」と示した。

比較例10においては、表4に示すA成分のみを用いた。

[0096] 得られた実施例15～実施例18の各組成物、または比較例10のA成分を下記射出成形機に投与し、下記条件にて射出成形して、長さ175mm×

幅 20 mm (平行部 10 mm) × 厚み 3 mm のダンベル状試験片 (成形体 15 ~ 18、及び成形体 110) を得た。

[0097] - 射出成形機および射出成形条件 -

- ・ 射出成形機 : 東芝機械社製、IS-220F
- ・ 成形温度 : 240°C
- ・ 金型温度 : 50°C

[0098] - 評価方法 -

得られた 175 mm 長の試験片を、長さ方向の一方の端辺と他方の端辺との距離が 125 mm になり、かつ、中心部のせり上がりが 10 mm となる様にアーチ状に曲げて歪みを加えた状態 (図 1 A および図 1 B) で、注射器にて表 3 及び表 4 に示す溶剤を 2 ~ 3 ml 滴下し、試験片の外観を目視観察した。

下記評価基準に基づいて評価した。評価結果を表 4 に示す。また、成形体 110 と成形体 18 にテトラヒドロフラン (THF) を滴下した結果を図 2 に示す。図 2 の上方に示される PMMA-2 が、成形体 110 であり、図 2 の下方に示される「PMAA-2」+B6 が成形体 18 である。

[0099] - 評価基準 -

- ランク 1 : 割れが生じた。
- ランク 2 : ひびが生じたが割れなかった。
- ランク 3 : ひびは生じなかった。

[0100] [表3]

	融点	沸点
エタノール (EtOH)	-114.2°C	78.4°C
イソプロパノール (iPA)	-89.5°C	82.4°C
テトラヒドロフラン (THF)	-108.5°C	66.0°C
酢酸エチル	-86.6°C	77.1°C
メチルエチルケトン (MEK)	-86.0°C	79.5°C
トルエン	-93.0°C	110.6°C
キシレン	-48.0°C	139.0°C

[0101] [表4]

	組成物						成形体 No.	溶剤						
	成分		配合比		Kイオン濃度 [mol/kg]	混合 仕様		EtOH	IPA	THF	酢酸 エチル	MEK	トルエン	キシレン
	A	B	A	B										
	PMMA-2	—	100	—	—	—		1	1	1	2	2	1	1
比較例10	PMMA-2	—	100	—	—	—	110	1	1	1	2	2	1	1
実施例15	PMMA-2	B2	95	5	0.073	Dry	15	2	2	3	3	3	1	1
実施例16	PMMA-2	B2	90	10	0.146	Dry	16	3	3	3	3	3	3	3
実施例17	PMMA-2	B2	90	10	0.146	Me/Et	17	3	3	3	3	3	3	3
実施例18	PMMA-2	B6	90	10	0.110	Me/Et	18	3	3	3	3	3	未評価	3

[0102] 表4および図2からわかるように、A成分のみからなる比較例10の成形体110は、多くの溶剤の滴下により、割れが生じた。

しかし、A成分とB成分とを含む実施例15～18の成形体15～18は、成形体110と比べてTHF、酢酸エチル、及びMEKに対してはひびも

生じなかった。特に、B成分を10%以上含む実施例16、及び17の成形体16及び17は、耐溶剤性評価に用いたいずれの溶剤に対しても、ひびが生じず、優れた耐溶剤性を示した。

[0103] 日本出願2011-119522、および日本出願2011-199851の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

## 請求の範囲

- [請求項1]           メタクリル系樹脂（A）と、  
                  エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリけん化してなる重合体けん化物（B）と、  
                  を含み、アルカリイオン濃度が0.03モル/kg～2.8モル/kgであるメタクリル系樹脂組成物。
- [請求項2]           メタクリル系樹脂（A）と、  
                  エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体をアルカリけん化してなる重合体けん化物（B）と、  
                  を含み、カリウムイオン濃度が0.03モル/kg～2.8モル/kgであるメタクリル系樹脂組成物。
- [請求項3]           前記メタクリル系樹脂（A）の含有量が、50質量%を超え100質量%未満であり、  
                  前記アルカリけん化がカリウムけん化であり、カリウムイオン濃度が0.1モル/kg～5.8モル/kgの範囲にある前記重合体けん化物（B）の含有量が、0質量%を超え50質量%未満である請求項2に記載のメタクリル系樹脂組成物。
- [請求項4]           さらに、ダイマー酸を含む請求項1または請求項2に記載のメタクリル系樹脂組成物。
- [請求項5]           射出成形にて成形した2mm厚シートの表面抵抗率（23℃、50%RHの条件下、24時間エージングした後、印加電圧500V、印加時間10秒の条件で測定）が $1.0 \times 10^{14} \Omega / sq.$ 以下である請求項1または請求項2に記載のメタクリル系樹脂組成物。
- [請求項6]           カリウムけん化される前記エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体がエチレン・アクリル酸エステル共重合体である請求項1または請求項2に記載のメタクリル系樹脂組成物。
- [請求項7]           カリウムけん化される前記エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体における不飽和カルボン酸エステルに由来する構成単位の含有

率が5質量%～50質量%の範囲にある請求項2に記載のメタクリル系樹脂組成物。

[請求項8] 前記メタクリル系樹脂(A)が、メタクリル酸エステル樹脂である請求項1または請求項2に記載のメタクリル系樹脂組成物。

[請求項9] 前記不飽和カルボン酸エステルに由来する構成単位の含有率が、20質量%～35質量%の範囲にある請求項7に記載のメタクリル系樹脂組成物。

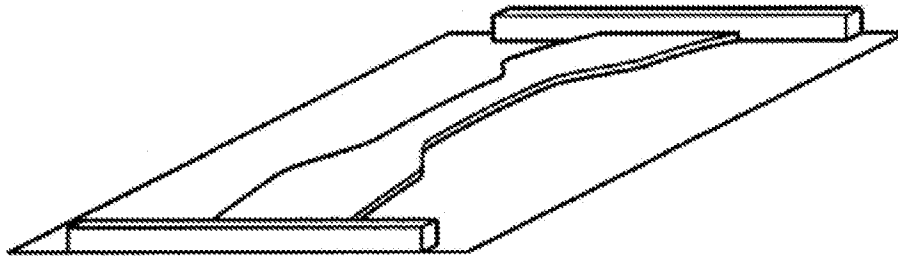
[請求項10] 前記メタクリル系樹脂(A)の含有量が75質量%～97質量%であり、前記重合体けん化物(B)の含有量が25質量%～3質量%である請求項1または請求項2に記載のメタクリル系樹脂組成物。

[請求項11] 前記重合体けん化物(B)のカリウムイオン濃度が1モル/kg～3モル/kgの範囲である請求項3に記載のメタクリル系樹脂組成物。

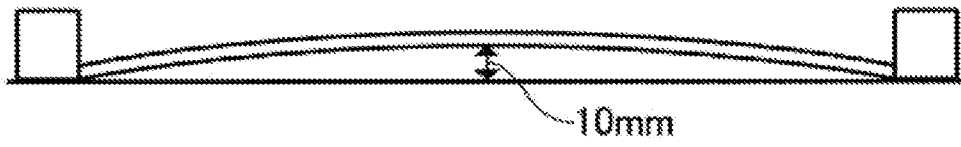
[請求項12] 前記重合体けん化物(B)のけん化度が10%～90%の範囲である請求項1または請求項2に記載のメタクリル系樹脂組成物。

[請求項13] 請求項1または請求項2に記載のメタクリル系樹脂組成物を用いてなる成形体。

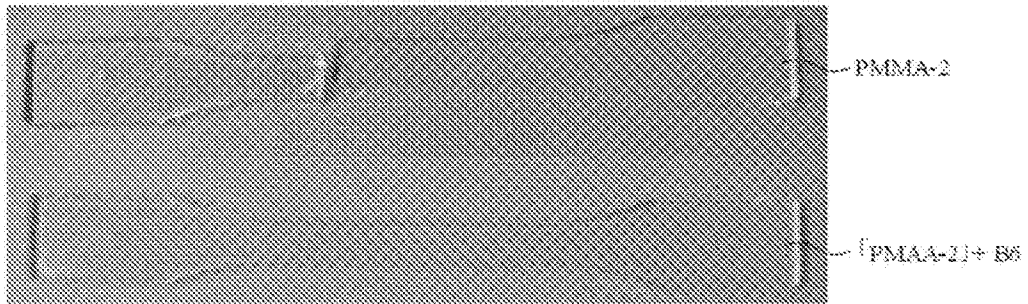
[図1A]



[図1B]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/063225

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*C08L33/00* (2006.01) i, *C08K5/092* (2006.01) i, *C08L23/26* (2006.01) i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

*C08L33/00*, *C08K5/092*, *C08L23/26*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2010-006871 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), claims; paragraphs [0016] to [0022], [0024] (Family: none)	1-13
A	JP 2007-131735 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims; paragraphs [0036], [0043] (Family: none)	1-13

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  
18 June, 2012 (18.06.12)

Date of mailing of the international search report  
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063225

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/013817 A1 (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), paragraphs [0002], [0013], [0024] to [0029]; claims & JP 4566278 B & EP 2308925 A1 & CN 102105529 A & KR 10-2011-0038085 A	1-13
A	JP 2007-520586 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), claims; paragraph [0029] & US 2008/0131715 A1 & EP 1718699 A & WO 2005/075556 A1 & CN 1914267 A	1-13
A	JP 8-267671 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 15 October 1996 (15.10.1996), claims; paragraphs [0010], [0016] (Family: none)	1-13
A	JP 9-111130 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 April 1997 (28.04.1997), claims (Family: none)	1-13
A	JP 3-106954 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 07 May 1991 (07.05.1991), claims; page 3, lower left column, line 7 to page 4, upper left column, line 20; page 5, upper left column, line 4 to upper right column, line 13 & US 5179168 A & EP 419274 A2 & DE 69014519 C & CA 2025874 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L33/00(2006.01)i, C08K5/092(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L33/00, C08K5/092, C08L23/26

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 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
A	JP 2010-006871 A (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2010.01.14, 【特許請求の範囲】, 段落【0016】-【0022】, 【0024】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2007-131735 A (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2007.05.31, 【特許請求の範囲】, 段落【0036】, 【0043】 (ファミリーなし)	1-13

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 18.06.2012	国際調査報告の発送日 26.06.2012
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) 河野 隆一朗 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	WO 2010/013817 A1 (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2010.02.04, 段落【0002】, 【0013】, 【0024】 - 【0029】, 請求の範囲 & JP 4566278 B & EP 2308925 A1 & CN 102105529 A & KR 10-2011-0038085 A	1-13
A	JP 2007-520586 A (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2007.07.26, 【特許請求の範囲】, 段落【0029】 & US 2008/0131715 A1 & EP 1718699 A & WO 2005/075556 A1 & CN 1914267 A	1-13
A	JP 8-267671 A (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 1996.10.15, 【特許請求の範囲】, 段落【0010】, 【0016】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 9-111130 A (住友化学工業株式会社) 1997.04.28, 【特許請求 の範囲】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 3-106954 A (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 1991.05.07, 特許請求の範囲, 第3ページ左下欄7行目~第4ページ左上欄 20行目, 第5ページ左上欄4行目~右上欄13行目 & US 5179168 A & EP 419274 A2 & DE 69014519 C & CA 2025874 A1	1-13