

(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5月16日(16.05.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/093385 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/18 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 2/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/041382
- (22) 国際出願日: 2018年11月7日(07.11.2018)
- (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 2017-216688 2017年11月9日(09.11.2017) JP
- (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).
- (72) 発明者:平岡 伸崇 (**HIRAOKA, Nobutaka**);
〒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). 山下 竹
友 (**YAMASHITA, Taketomo**); 〒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,**
Atsuhiro); 〒1008115 東京都千代田区大手町一
丁目 1 番 3 号 株式会社クラレ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人:特許業務法人三枝国際特許事務
所(**SAEGUSA & PARTNERS**); 〒5410045 大阪
府大阪市中央区道修町 1 - 7 - 1 北
浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
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,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
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, 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).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** METHACRYLIC COPOLYMER AND MOLDED ARTICLE THEREOF

(54) 発明の名称: メタクリル共重合体およびその成形品

(57) **Abstract:** The present invention provides a methacrylic copolymer comprising 90 mass% or more structural units derived from methyl methacrylate, the methacrylic copolymer containing combined sulfur atoms derived from a mercap-tan-based chain-transfer agent with a molecular weight of 200 or less in an amount of 0.4 mol% or larger with respect to the amount of the structural units derived from methyl methacrylate and having a melt flow rate, as measured under the conditions of 230°C and a load of 3.8 kg, of 25-50 g/10 min.

(57) 要約: 本発明は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位を90質量%以上含むメタクリル共重合体であって、該メタクリル共重合体は、メタクリル酸メチル由来の構造単位に対する、分子量が200以下のメルカプタン系連鎖移動剤由来の、結合硫黄原子の量が0.4 mol%以上であり、且つ230°Cおよび3.8 kg 荷重の条件におけるメルトフローレートが25 g / 10分以上50 g / 10分以下である、メタクリル共重合体を提供するものである。

WO 2019/093385 A1

明 細 書

発明の名称：メタクリル共重合体およびその成形品

技術分野

[0001] 本発明は、透明性、流動性および力学強度に優れたメタクリル共重合体、並びに該メタクリル共重合体からなる成形品に関する。

背景技術

[0002] ラジカル重合により製造されるメタクリル共重合体は、成形品としてOA機器分野、自動車分野、電気・電子分野など多様な用途に用いられる他、高い透明性を有するため、表示装置の前面板や導光板といった光学用途に広く使用されている。

[0003] 近年、表示装置の大型化、薄肉化等に伴い、これに用いられるメタクリル共重合体の成形性の改善が求められている。

[0004] メタクリル共重合体の成形性は、メタクリル共重合体の重量平均分子量（ M_w ）を低下させて流動性を改善することで実現できるが、得られる成形品の強度が低下するという課題を生じる。

[0005] 特許文献1には、メタクリル酸メチル単独又はメタクリル酸メチルを50質量%以上含有する単量体混合物を重合せしめるに際し、重合開始剤として単量体あたり0.01～2重量%の過酸化物又はアゾ化合物、連鎖移動剤として単量体あたり0.02～3重量%の多官能メルカプタンを用いて、重合せしめることを特徴とするメタクリル共重合体の製造方法の記載がある。該製造方法は、耐熱分解性に優れたメタクリル共重合体の製造方法であり、流動性および耐衝撃性に関して、十分な検討がなされていない。

[0006] また、特許文献2には、流動性と耐衝撃性を両立する手法として、多官能の連鎖移動剤を用いて、メタクリル系樹脂を重合する方法が開示されているが、色目に関して、改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭61-272206

特許文献2：WO2013-141106

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、光学用途に好適な透明性を有し、流動性および力学強度に優れたメタクリル共重合体を提供することである。また、本発明の別の目的は、該メタクリル共重合体から得られる外観に優れる成形品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するため、本発明は、

〔1〕メタクリル酸メチルに由来する構造単位を90質量%以上含むメタクリル共重合体であって、該メタクリル共重合体は、メタクリル酸メチル由来の構造単位に対する、分子量が200以下のメルカプタン系連鎖移動剤由来の、結合硫黄原子の量が0.4mol%以上であり、且つ230℃および3.8kg荷重の条件におけるメルトフローレートが25g/10分以上50g/10分以下である、メタクリル共重合体、

〔2〕メタクリル共重合体の分子量分布(Mw/Mn)の値が1.85以下である、〔1〕に記載のメタクリル共重合体、

〔3〕メルカプタン系連鎖移動剤が、2官能メルカプタンである〔1〕又は〔2〕に記載のメタクリル共重合体、

〔4〕連続塊状重合によって得られたものである〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載のメタクリル共重合体、

〔5〕メタクリル酸メチル、ラジカル重合開始剤を含有し、分子量200以下の2官能メルカプタン系連鎖移動剤を、重合に供される全ての重合性単量体100質量部に対して、0.2～0.5質量部含有し、アクリル酸アルキルエステルを任意で含有し、且つアクリル酸アルキルエステル/メタクリル酸メチルの質量比が0/100～10/90である原料液を、槽型反応器に連続的に供給し、該槽型反応器内で重合転化率40～70質量%で塊状重

合して反応生成物を得、且つ該反応生成物を前記槽型反応器から連続的に抜き出し、反応生成物から揮発分を除去する工程を有する、〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載のメタクリル共重合体の製造方法、

〔6〕 〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載のメタクリル共重合体を含むペレット状の成形材料、

〔7〕 〔6〕に記載の成形材料を射出成形して得られる光学部材であって、測定長200mmのイエロインデックス(YI)が5以下である、光学部材、

〔8〕 〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載のメタクリル共重合体をプレス成形して得られる光学部材を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、光学用途に好適な透明性を有し、流動性および遅い変形下での力学強度に優れたメタクリル共重合体を提供することができる。また、該メタクリル共重合体は成形性が高いので、外観に優れる成形品を提供することができる。

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は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位を90質量%以上、好ましくは90.5～99質量%、より好ましくは91～97質量%含むメタクリル共重合体であって、該メタクリル共重合体は、メタクリル酸メチル由来の構造単位に対する、分子量が200以下のメルカプタン系連鎖移動剤由来の、結合硫黄原子の量が0.4mol%以上、好ましくは0.45mol%以上である。結合硫黄原子の量の上限は、1.50mol%、好ましくは1.00mol%である。メルカプタン系連鎖移動剤の分子量は、好ましくは100～200、より好ましくは120～200、最も好ましくは130～200である。

[0012] 分子量が200以下のメルカプタン系連鎖移動剤を使用することで、ペレット化工程において、未反応の連鎖移動剤を容易に揮発させることができ、

得られる樹脂の光学特性が良好になる。分子量が100よりも低いメルカプタン系連鎖移動剤は揮発性が高く、製造時の臭気が問題となる。また、該メルカプタン系連鎖移動剤は2官能であることが好ましい。2官能連鎖移動剤を用いることによって、強度、流動性、光学特性のバランスを高度に保つことが出来る。単官能連鎖移動剤を用いると、樹脂の流動性を高めた際に、得られるメタクリル共重合体の強度が不足する傾向がある。分子量が200以下の3官能連鎖移動剤は工業的に入手が難しく、分子量が200以上である多官能連鎖移動剤を用いると光学特性が悪化する傾向にある。

[0013] 本発明においては、分子量200以下のメルカプタン系連鎖移動剤（以下メルカプタン系連鎖移動剤（A）と呼ぶことがある）を用いてラジカル重合を行い、得られるメタクリル共重合体のメタクリル酸メチル由来の構造単位に対する、メルカプタン系連鎖移動剤（A）由来の、結合硫黄原子の量を0.4mol%以上に制御することにより、光学特性を維持しながら、得られるメタクリル共重合体の分子量分布（＝重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））を狭くでき、流動性、強度を高めることができる。

[0014] メルカプタン系連鎖移動剤（A）としては、例えば、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサジチオール、1,8-オクタンジチオール、3,6-ジオキサ-1,8-オクタンジチオールなどの2官能メルカプタンが挙げられる。これらメルカプタン系連鎖移動剤（A）は単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0015] メタクリル共重合体の結合硫黄原子の量は次のようにして決定される値である。メタクリル共重合体をクロロホルムに溶解させて溶液を得る。この溶液をn-ヘキサンに添加して沈殿物を得る。該沈殿物を80℃で12時間以上真空下で乾燥させる。得られた乾燥品を適量精秤して、硫黄燃焼装置にセットし、温度400℃の反応炉で分解させ、生成したガスを温度900℃の炉に通し、次いで0.3%過酸化水素水で吸収する。得られた液（分解ガス水溶液）を純水で適宜希釈し、イオンクロマトグラフィ（DIONEX製ICS-1500, カラム：AS12A）により硫酸イオンを定量する。乾燥

品の質量あたりの硫黄原子の質量 W_p （質量％）を算出する。メタクリル共重合体に対するメタクリル酸メチル由来の構造単位の質量 W_{MMA} （質量％）を用いて、次式にて、メタクリル酸メチル由来の構造単位に対する、結合硫黄原子の量 S_p （mol％）を算出する。

$$S_p = W_p \times (100 / 32) / (W_{MMA} / 100)$$

[0016] 本発明の共重合体は、メタクリル酸メチル単量体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（B）と呼ぶことがある）に由来する構造単位を、10質量％以下、好ましくは1.0～9.5質量％、より好ましくは3.0～9.0質量％有する。かかるラジカル重合性単量体としては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸フェニルなどのメタクリル酸アリールエステル；メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-イソボルニル、メタクリル酸8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル、メタクリル酸2-ノルボルニル、メタクリル酸2-アダマンチルなどのメタクリル酸シクロアルキルエステル；2-メチレン-1,3-ジオキセパンなどの環状ケテンアセタール；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ノール、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；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エステル誘導体；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-ビニルチオフエン、2-イソプロペニルチオフエン、2-ビニルジベンゾチオフエン、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-ビニルベンズイミダゾール、5(6)-ビニルベンズイミダゾール、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。これらのうち、透明性の観点から前記アクリル酸アルキルエステル及び前記アクリル酸誘導体などのアクリル酸エステルが好ましく、アクリル酸の炭素数1~6のアルキルエステルを用いることがより好ましく、アクリル酸メチルが最も好ましい。これらラジカル重合性単量体(B)は一種単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0017] 本発明のメタクリル共重合体は、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表記することがある。）が、1.85以下、好ましくは1.60～1.85、より好ましくは1.70～1.79である。分子量分布が小さいとメタクリル共重合体の成形加工性が低下する傾向がある。分子量分布が大きいと該メタクリル共重合体から得られる成形品の耐衝撃性が低下し、脆くなる傾向がある。

なお、重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で得られるクロマトグラムに基づいて算出される標準ポリスチレン換算の値である。

また、メタクリル共重合体の重量平均分子量や分子量分布は、重合開始剤および分子量200以下のメルカプタン系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。

[0018] 重量平均分子量が小さいメタクリル共重合体では、低分子量の重合体の強度の低さが樹脂全体の強度に影響を及ぼしやすいため、分子量分布が狭くなることによる強度改善効果が顕著にみられる傾向がある。本発明によって得られるメタクリル共重合体の重量平均分子量は、好ましくは3.5万～9万、より好ましくは4万～7万、特に好ましくは4万～6.5万である。Mwが小さすぎるとメタクリル共重合体から得られる成形品の耐衝撃性や靱性が低下する傾向がある。Mwが大きすぎるとメタクリル共重合体の流動性が低下し、これに伴い成形加工性が低下する傾向がある。

[0019] 重合反応原料に含まれる各単量体は、測定長200mmのイエロインデックス（YI）が2以下であることが好ましく、1以下であることがより好ましい。単量体のイエロインデックスが小さいと、得られるメタクリル共重合体を成形した場合に、着色が殆んどない成形品が高い生産効率で得られやすい。なお、イエロインデックスは、日本電色工業株式会社製の測色色差計ZE-2000を用い、JIS Z8722に準拠して測定した値である。

[0020] 重合反応原料の重合反応は、好ましくは塊状重合法または溶液重合法、より好ましくは塊状重合法で行う。塊状重合は連続塊状重合が好ましい。重合

反応は重合反応原料に重合開始剤および分子量200以下のメルカプタン系連鎖移動剤を添加することによって開始される。連鎖移動剤を重合反応原料に添加することによって、得られるメタクリル共重合体の重量平均分子量などを調節できる。なお、重合反応原料は、溶存酸素量が好ましくは10ppm以下、より好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは4ppm以下、最も好ましくは3ppm以下である。溶存酸素量をこのような範囲にすると重合反応がスムーズに進行し、得られたメタクリル共重合体からは、シルバーや着色のない成形品が得られやすくなる。

[0021] 上記重合開始剤は、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(2-メチルプロピオニトリル)、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)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)などが好ましい。

[0022] かかる重合開始剤は、1時間半減期温度が60~140℃のものが好ましく、80~120℃のものがより好ましい。また、塊状重合に用いられる重合開始剤は、水素引抜き能が20%以下のものが好ましく、10%以下のものがより好ましく、5%以下のものがさらに好ましい。これら重合開始剤は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、重

合開始剤の添加量や添加方法などは、目的に応じて適宜設定すればよく特に限定されるものでない。例えば、塊状重合に用いられる重合開始剤の量は、重合反応原料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。

[0023] 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。

[0024] 溶液重合に用いられる溶剤は、重合反応原料と、これから得られるメタクリル共重合体に対して溶解能を有するものであれば特に制限されないが、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。これらの溶剤は1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。かかる溶剤の使用量は、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。溶剤の使用量が多いほど、反応液の粘度が下がり、取り扱い性が良好となるが、生産性が低下する傾向がある。

- [0025] 重合反応原料の重合転化率は、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%にする。なお、重合転化率が高すぎると粘度上昇のために大きな攪拌動力が必要となる傾向がある。重合転化率が低すぎると、残存する単量体の除去が不十分となり、得られるメタクリル樹脂中の単量体含有率が高くなる傾向がある。この結果、メタクリル樹脂を成形した場合に、成形品にシルバーなどの外観不良を起こす傾向がある。未反応単量体は重合反応液から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時などに加えられる熱によって高くなることがある。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。
- [0026] 塊状重合法または溶液重合法を行う装置としては、攪拌機付きの槽型反応器、攪拌機付きの管型反応器、静的攪拌能力を有する管型反応器などが挙げられる。これら装置を1基以上用いてもよいし、また、異なる反応器2基以上を組み合わせて用いてもよい。また、装置は回分式または連続流通式のどちらであってもよい。用いる攪拌機は、反応器の様式に応じて選択することができる。攪拌機として、例えば、動的攪拌機、静的攪拌機が挙げられる。本発明に用いられるメタクリル共重合体を得るために最も好適な装置は、連続流通式槽型反応器を少なくとも一つ有するものである。複数の連続流通式槽型反応器は直列に繋いでもよいし、並列に繋いでもよい。
- [0027] 槽型反応器には、通常、反応槽内の液を攪拌するための攪拌手段、重合反応原料や重合副資材などを反応槽に供給するための供給部、反応槽から反応生成物を抜き出すための抜出部を有する。連続流通式の反応では、反応槽に供給する量と反応槽から抜き出す量とをバランスさせて、反応槽内の液量がほぼ一定になるようにする。反応槽の容積に対する反応槽内の液量は、好ましくは $1/4$ 以上、より好ましくは $1/4 \sim 3/4$ 、さらに好ましくは $1/3 \sim 2/3$ である。
- [0028] 攪拌手段としては、マックスブレンド式攪拌装置、中央に配した縦型回転軸に付随して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。

- [0029] メタクリル酸メチルを少なくとも含む単量体、並びに重合開始剤および連鎖移動剤は、それら全てを反応槽に供給する前に混合して反応槽に供給してもよいし、それらを別々に反応槽に供給してもよい。本発明においては全てを反応槽に供給する前に混合して反応槽に供給する方法が好ましい。
- [0030] 重合反応原料に含まれる単量体、重合開始剤および連鎖移動剤の混合は、窒素ガスなどの不活性雰囲気中で行うことが好ましい。また、連続流通式の操業を円滑に行うために、それぞれを貯留するタンクから管を介して反応槽の前段に設けた混合器に連続的に供給しつつ、混合し、得られた混合物を反応槽に連続的に流すことが好ましい。該混合器は動的攪拌機または静的攪拌機を備えたものであることができる。
- [0031] 重合反応時の温度は、好ましくは100～150℃、より好ましくは110～140℃である。重合反応時の温度がこのような範囲にあると、メルトフローレートを後述する範囲に調整することが容易である。重合温度を100℃以上とすることで、重合速度が高められ、さらに重合液の粘度が低くなるため、生産性が向上する傾向がある。また重合温度を150℃以下とすることで、得られるメタクリル共重合体から得られる成形品の着色を抑制できる。
- [0032] 重合反応の時間は、0.5～4時間が好ましく、1.5～3.5時間がより好ましく、1～3時間がさらに好ましい。なお、連続流通式反応器の場合、重合反応時間は反応器における平均滞留時間である。重合反応時間が短すぎると重合開始剤の必要量が増える。また重合開始剤の増量により重合反応の制御が難しくなるとともに、分子量の制御が困難になるばかりか、得られるメタクリル共重合体のメルトフローレートと調整するために必要な連鎖移動剤量が少なくなり、メタクリル酸メチル由来の構造単位に対する結合硫黄原子の量が減り、熱安定性が悪くなる。一方、重合反応時間が長すぎると反応が定常状態になるまでに時間を要し、生産性が低下する傾向がある。また

、重合は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。

[0033] 重合終了後、必要に応じて、未反応の単量体および溶剤を除去する。除去方法は特に制限されないが、加熱脱揮が好ましい。脱揮法としては、平衡フラッシュ方式や断熱フラッシュ方式が挙げられる。特に断熱フラッシュ方式では、好ましくは200～300℃、より好ましくは200～280℃、さらに好ましくは220～270℃、特に好ましくは220～260℃の温度で脱揮を行う。200℃未満では脱揮に時間を要し、脱揮不十分になりやすい。脱揮が不十分なときには成形品にシルバーなどの外観不良を起こすことがある。逆に300℃を超えると、着色の原因となる副生成物、すなわちメタクリル酸メチルからなる二量体や三量体の生成が多くなるのみならず、酸化、焼けなどによって樹脂が着色する傾向がある。

[0034] 断熱フラッシュ方式で樹脂を加熱する時間は、0.3～5分間が好ましく、0.4～3分間がより好ましく、0.5～2分間が特に好ましい。加熱時間が0.3分間未満の場合には、樹脂の加熱が不十分となり未反応単量体が多くなる。また、5分間以上滞留させた場合には、得られたメタクリル共重合体から得られる成形品は着色しやすくなる。

[0035] 本発明のメタクリル共重合体は、その他必要に応じて各種の添加剤を0.5質量%以下の範囲で、好ましくは0.2質量%以下の範囲で含有してもよい。添加剤の含有量が多すぎると、成形品にシルバーなどの外観不良を起こすことがある。

添加剤としては、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、耐衝撃性改質剤、蛍光体などが挙げられる。

[0036] 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種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中、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。

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、その割合は特に制限されないが、リン系酸化防止剤／ヒンダードフェノール系酸化防止剤の質量比で、好ましくは1／5～2／1、より好ましくは1／2～1／1である。

[0037] 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(旭電化社製;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(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製;商品名:IRGAFOS 168)などが好ましい。

[0038] 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〕(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製;商品名IRGANOX 1010)、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(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製;商品名IRGANOX 1076)などが好ましい。

[0039] 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。

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。

[0040] 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る。紫外線吸収剤は、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

る化合物である。

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種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの中でも、ベンゾトリアゾール類、または波長380~450nmにおけるモル吸光係数の最大値 ϵ_{\max} が $1200\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤が好ましい。

[0041] 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、本発明のメタクリル共重合体を上記のような特性が要求される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。

[0042] 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(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製;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(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製;商品名TINUVIN234)などが好ましい。

[0043] また、波長380~450nmにおけるモル吸光係数の最大値 ϵ_{\max} が $1200\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤は、得られる成形品の黄色味を抑制できる。

[0044] なお、紫外線吸収剤のモル吸光係数の最大値 ϵ_{\max} は、次のようにして測定する。シクロヘキサン1Lに紫外線吸収剤10.00mgを添加し、目視による観察で未溶解物がないように溶解させる。この溶液を1cm×1cm×3cmの石英ガラスセルに注入し、日立製作所社製U-3410型分光光度計を用いて、波長380~450nmでの吸光度を測定する。紫外線吸収剤の分子量(Mw)と、測定された吸光度の最大値(A_{\max})とから次式により計算し、モル吸光係数の最大値 ϵ_{\max} を算出する。

[0045] $\epsilon_{\max} = [A_{\max} / (10 \times 10^{-3})] \times Mw$

[0046] 波長380～450nmにおけるモル吸光係数の最大値 ϵ_{\max} が $1200\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤としては、2-エチル-2'-エトキシオキサリアニリド（クラリアントジャパン社製；商品名サンデユボアV S U）などが挙げられる。

これら紫外線吸収剤の中、紫外線被照による樹脂劣化が抑えられるという観点からベンゾトリアゾール類が好ましく用いられる。

[0047] 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。

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、硬化油などを挙げることができる。

[0048] 離型剤は、成形品の金型からの離型を容易にする機能を有する化合物である。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／グリセリン脂肪酸モノエステルの質量比が、好ましくは2.5／1～3.5／1、より好ましくは2.8／1～3.2／1である。

[0049] 高分子加工助剤は、メタクリル共重合体を成形する際、厚さ精度および薄膜化に効果を発揮する化合物である。高分子加工助剤は、通常、乳化重合法によって製造することができる、0.05～0.5 μm の粒子径を有する重合体粒子である。

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 dl/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。

[0050] 高分子加工助剤は、極限粘度が3~6 dl/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メタクリル樹脂の熔融流動性の低下を招く傾向がある。

難燃剤としては、例えば、テトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルオキシド、臭素化ポリカーボネート等の有機ハロゲン系難燃剤；酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ホウ酸亜鉛、トリクレジルホスフェート等の非ハロゲン系難燃剤などが挙げられる。

帯電防止剤としては、例えば、ステアロアミドプロピルジメチルーβ-ヒドロキシエチルアンモニウムニトレートなどが挙げられる。

染顔料としては、酸化チタン、ベンガラなどが挙げられる。

[0051] 本発明のメタクリル共重合体には、耐衝撃性改質剤を用いてもよい。耐衝撃性改質剤としては、アクリル系ゴムもしくはジエン系ゴムをコア層成分として含むコアシェル型改質剤；ゴム粒子を複数包含した改質剤などが挙げられる。

[0052] 有機色素としては、樹脂に対しては有害とされている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。

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。

蛍光体として、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。

[0053] これらの添加剤は、メタクリル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メタクリル共重合体に添加してもよい。

- [0054] 本発明のメタクリル共重合体は、230℃および3.8kg荷重の条件におけるメルトフローレートが25g/10分以上、好ましくは25~50g/10分、より好ましくは27~45g/10分、さらに好ましくは28~42g/10分である。なお、メルトフローレートは、JIS K7210に準拠して、230℃、3.8kg荷重、10分間の条件で測定した値である。メルトフローレートがこの範囲であると、高流動域のメタクリル共重合体の強度に優れるという本発明の効果を特徴的に発揮できる。
- [0055] また、本発明のメタクリル共重合体をシリンダ温度280℃および成形サイクル1分で得られる射出成形品の光路長200mmのイエロインデックス(YI)は、好ましくは5以下、より好ましくは4以下、さらに好ましくは3.5以下である。なお、イエロインデックスは、日本電色工業株式会社製の測色色差計ZE-2000を用い、JIS Z8722に準拠して測定した値である。
- [0056] 本発明のメタクリル共重合体は扱いを容易にするために、公知の方法に従って、ペレット状の成形材料にすることができる。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に注入し、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。
- [0057] 本発明のメタクリル共重合体は、透明性、成形性、力学強度に優れているので、各種成形品として有用である。例えば、プレス成形、射出成形、圧縮成形、押出成形、真空成形などの、従来より知られる成形方法で成形(熔融加熱成形)することによって、種々の形状の力学強度と外観に優れた成形品を得ることが出来る。

本発明の成形品は光学部材が好ましい。光学部材は、好ましくは射出成形、プレス成形により製造される。光学部材としては、導光体、拡散体、プリズム、レンズ、光学フィルター、光ディスクおよび前記したものうちの2

種以上の機能を兼ね備える光学部材が挙げられる。これらの光学部材は、例えば、液晶表示装置、プラズマ表示装置、発光ダイオード表示装置、フィールドエミッション表示装置、有機エレクトロルミネセンス表示装置、プロジェクション表示装置、高速道路の自動料金システムの受光部材などとして好適に用いられる。

[0058] 本発明のメタクリル共重合体は、透明性、成形性、力学強度に優れているので、各種成形品として有用である。得られる成形品の用途としては、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用品；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用品；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用品；ペンダント、ミラーなどのインテリア用品；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、バス用遮光板、自動車用サイドバイザー、リアバイザー、ヘッドウィング、ヘッドライトカバー、メーターカバー、テールランプカバーなどの輸送機関係部品；音響映像用銘板、ステレオカバー、テレビ保護マスク、自動販売機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

[0059] 以下に実施例および比較例を示して本発明をより具体的に説明する。なお

、本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。また、本発明は、以上までに述べた、特性値、形態、製法、用途などの技術的特徴を表す事項を、任意に組み合わせて成るすべての態様を包含している。

[0060] 実施例および比較例における物性値の測定等は以下の方法によって実施した。

[0061] (共重合体の構成単位組成分析)

装置：核磁気共鳴装置 (Bruker社製 ULTRA SHIELD 400 PLUS)

溶媒：重クロロホルム

測定核種： ^1H

測定温度：室温

積算回数：64回

(重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、分子量分布)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) にて下記の条件でクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した値を算出した。ベースラインはGPCチャートの高分子量側のピークの傾きが保持時間の早い方から見て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保持時間の早い方から見てマイナスからゼロに変化する点を結んだ線とした。

GPC装置：東ソー株式会社製、HLC-8320

検出器：示差屈折率検出器

カラム：東ソー株式会社製のTSK gel Super Multipore HZM-Mの2本とSuper HZ4000を直列に繋いだものを用いた。

溶離剤：テトラヒドロフラン

溶離剤流量：0.35 ml/分

カラム温度：40℃

検量線：標準ポリスチレン10点のデータを用いて作成

[0062] (メルトフローレート (MFR))

メタクリル共重合体を、JIS K7210に準拠して、230℃、3.8 kg 荷重、10分間の条件で測定した。

[0063] (結合硫黄原子の量)

メタクリル共重合体の結合硫黄原子の量は次のようにして決定される値である。メタクリル共重合体をクロロホルムに溶解させて溶液を得る。この溶液をn-ヘキサンに添加して沈殿物を得る。該沈殿物を80℃で12時間以上真空下で乾燥させる。得られた乾燥品を適量精秤して、硫黄燃焼装置にセットし、温度400℃の反応炉で分解させ、生成したガスを温度900℃の炉に通し、次いで0.3%過酸化水素水で吸収する。得られた液(分解ガス水溶液)を純水で適宜希釈し、イオンクロマトグラフィ(DIONEX製ICS-1500, カラム:AS12A)により硫酸イオンを定量する。乾燥品の質量あたりの硫黄原子の質量 W_p (質量%)を算出する。メタクリル共重合体に対するメタクリル酸メチル由来の構造単位の質量 W_{MMA} (質量%)を用いて、次式にて、メタクリル酸メチル由来の構造単位(分子量100)に対する、結合硫黄原子(分子量32)の量 S_p (モル%)を算出する。

$$S_p = W_p \times (100 / 32) / (W_{MMA} / 100)$$

[0064] (ガラス転移温度)

実施例で得られたメタクリル共重合体を、JIS K7121に準拠して、示差走査熱量測定装置(島津製作所製、DSC-50(品番))を用いて、250℃まで一度昇温し、次いで室温まで冷却し、その後、室温から200℃までを10℃/分で昇温させる条件にてDSC曲線を測定した。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におけるガラス転移温度とした。

[0065] (1%熱重量減少温度)

メタクリル共重合体について、熱重量測定装置(島津製作所製、TGA-50(品番))を用いて、空気雰囲気下、乾燥空気の流速50ml/分にて、25℃から500℃まで10℃/分で昇温させる条件にて熱重量減少を測

定した。200℃の重量(X1)を基準(100%)にして、1%の重量減少が見られた温度を評価した。

[0066] (射出成形品の色目(YI))

(株)日本製鋼所製 射出成形機: J-110ELを使用し、ペレット状のメタクリル共重合体を、シリンダ温度280℃、金型温度68℃、成形サイクル1分で射出成形して、長さ200mm、幅60mm、厚さ30mmの平板を製造し、測定長200mmのイエロインデックス(YI)を測定した。

[0067] (全光線透過率)

前記平板の光路長3mmにおける全光線透過率をJIS K7361-1に準じて、ヘイズメータ(村上色彩研究所製、HM-150)を用いて測定した。

[0068] (プレス成形品の曲げ強度)

実施例、比較例で得られたメタクリル共重合体を、230℃にて熱プレス成形し、50mm×20mm×3mmの平板を作成した。この平板を用いて、オートグラフ(株式会社島津製作所製 AG-1S)を使用して、支点間距離30mm、ISO178に準拠し、試験速度2mm/min、23℃における3点曲げ試験を実施し、最大点応力を曲げ強度とした。

[0069] 以下、メタクリル酸メチルをMMA、アクリル酸メチルをMA、アゾビスイソブチロニトリルをAIBN、n-オクチルメルカプタンをn-OM、1,4-ブタンジチオールを1,4-BDT、3,6-ジオキサ-1,8-オクタンジチオールをDMDO、ペンタエリストールテトラキスチオプロピオネートをPETP、エチレングリコールチオビスグリコレートをEGTGと表記する。なお、DMDOは東京化成工業株式会社製、その他の試薬はいずれも和光純薬工業社製である。

[0070] (実施例1)

攪拌機を備えた重合反応器に、MMA 93.3質量部およびMA 6.7質量部からなる単量体混合物、ラジカル重合開始剤としてAIBN 0.007質量部、多官能連鎖移動剤としてDMDO 0.435質量部からな

る混合液を連続的に供給し、重合温度 140℃、平均滞留時間 2 時間となる条件で塊状重合を実施し、連続的に重合反応液を抜き出した。次いで、重合反応器から出てきた反応液を 230℃に加熱し、260℃に制御された二軸押出機に供給した。該二軸押出機において未反応単量体を主成分とする揮発分を分離除去して、重合体をストランド状に押し出した。該ストランドをペレタイザーでカットし、ペレット状のメタクリル共重合体〔1〕を得た。

当該メタクリル共重合体を用いて射出成形品およびプレス成形品を作製して上記の評価に用いた。その評価結果を表 1 に示す。

[0071] (実施例 2)

実施例 1 における DMDO の量を 0.480 質量部に変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、ペレット状のメタクリル共重合体〔2〕を得た。

当該メタクリル共重合体〔2〕を用いて成形品を作製して上記の評価に用いた。その評価結果を表 1 に示す。

[0072] (実施例 3)

攪拌機を備えた重合反応器に、MMA 88.0 質量部および MA 12.0 質量部からなる単量体混合物、ラジカル重合開始剤として AIBN 0.007 質量部、多官能連鎖移動剤として BDT 0.256 質量部からなる混合液を連続的に供給し、重合温度 140℃、平均滞留時間 2 時間となる条件で塊状重合を実施し、連続的に重合反応液を抜き出した。次いで、重合反応器から出てきた反応液を 230℃に加熱し、260℃に制御された二軸押出機に供給した。該二軸押出機において未反応単量体を主成分とする揮発分を分離除去して、重合体をストランド状に押し出した。該ストランドをペレタイザーでカットし、ペレット状のメタクリル共重合体〔3〕を得た。

当該メタクリル共重合体〔3〕を用いて成形品を作製して上記の評価に用いた。その評価結果を表 1 に示す。

[0073] (実施例 4)

実施例 3 における BDT の量を 0.285 質量部に変更したこと以外、実施例 3 と同様にして、ペレット状のメタクリル共重合体〔4〕を得た。

当該メタクリル共重合体〔4〕を用いて成形品を作製して上記の評価に用いた。その評価結果を表1に示す。

[0074] (実施例5)

実施例3におけるBDTの代わりに多官能連鎖移動剤として、DMDO 0.340質量部を用いたこと以外、実施例3と同様にして、ペレット状のメタクリル共重合体〔5〕を得た。

当該メタクリル共重合体〔5〕を用いて成形品を作製して上記の評価に用いた。その評価結果を表1に示す。

[0075] (比較例1)

実施例1におけるDMDOの代わりに単官能連鎖移動剤としてn-OM 0.480質量部を用いたこと以外、実施例1と同様にして、ペレット状のメタクリル共重合体〔6〕を得た。

当該メタクリル共重合体〔6〕を用いて成形品を作製して上記の評価に用いた。その評価結果を表1に示す。

[0076] (比較例2)

実施例1におけるDMDOの代わりに単官能連鎖移動剤としてn-OM 0.525質量部を用いたこと以外、実施例1と同様にして、ペレット状のメタクリル共重合体〔7〕を得た。

当該メタクリル共重合体〔7〕を用いて成形品を作製して上記の評価に用いた。その評価結果を表1に示す。

[0077] (比較例3)

実施例3におけるBDTの代わりに単官能連鎖移動剤としてn-OM 0.440質量部を用いたこと以外、実施例3と同様にして、ペレット状のメタクリル共重合体〔8〕を得た。

当該メタクリル共重合体〔8〕を用いて成形品を作製して上記の評価に用いた。その評価結果を表1に示す。

[0078] (比較例4)

実施例3におけるBDTの代わりに多官能連鎖移動剤としてEGTG 0

、470質量部を用いたこと以外、実施例3と同様にして、ペレット状のメタクリル共重合体〔9〕を得た。

当該メタクリル共重合体〔9〕を用いて成形品を作製して上記の評価に用いた。その評価結果を表1に示す。

[0079] (比較例5)

実施例3におけるBDTの代わりに多官能連鎖移動剤としてPETP 0.660質量部を用いたこと以外、実施例3と同様にして、ペレット状のメタクリル共重合体〔10〕を得た。

当該メタクリル共重合体〔10〕を用いて成形品を作製して上記の評価に用いた。その評価結果を表1に示す。

[0080] (比較例6)

攪拌機を備えた重合反応器に、MMA 85.0質量部およびMA 15.0質量部からなる単量体混合物、ラジカル重合開始剤としてAIBNO.007質量部、多官能連鎖移動剤としてDMDO 0.340質量部からなる混合液を連続的に供給し、重合温度140℃、平均滞留時間2時間となる条件で塊状重合を実施し、連続的に重合反応液を抜き出した。次いで、重合反応器から出てきた反応液を230℃に加熱し、260℃に制御された二軸押出機に供給した。該二軸押出機において未反応単量体を主成分とする揮発分を除去して、重合体をストランド状に押し出した。該ストランドをペレタイザーでカットし、ペレット状のメタクリル共重合体〔11〕を得た。

当該メタクリル共重合体〔11〕を用いて成形品を作製して上記の評価に用いた。その評価結果を表1に示す。

[0081]

[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	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]
メタクリル共重合体	95	95	91.2	91.2	91.2	95	95	91.2	91.2	91.2	89
MMA由来の構造単位の含有量[質量%]	95	95	91.2	91.2	91.2	95	95	91.2	91.2	91.2	89
n-OM (phr)						0.480	0.525	0.440			
1,4-BDT (phr)			0.256	0.285							
DMDO (phr)	0.435	0.480			0.340						0.340
EGTG (phr)									0.470		
PETP(phr)										0.660	
重量平均分子量(Mw)	49,300	44,300	62,100	55,600	59,000	48,900	44,700	55,100	61,100	58,400	60,100
分子量分布(Mw/Mn)	1.79	1.76	1.82	1.81	1.77	1.9	1.88	1.86	1.81	1.74	1.78
MFR [g/10min]	28.2	41.9	31.6	36.7	32.6	31.5	40.4	36.4	30.4	30	37.8
結合硫黄原子の量[mol%]	0.60	0.65	0.45	0.56	0.49	0.32	0.35	0.31	0.56	1.1	0.50
ガラス転移温度[°C]	108	107	104	101	102	108	107	102	102	101	100
1%熱重量減少温度[°C]	314	310	320	325	322	314	310	325	320	322	323
全光線透過率[%] 3mmt	92.4	92.4	92.4	92.4	92.4	92.4	92.4	92.4	89.9	90.1	90
色目(YI)	2.9	3.0	3.0	3.2	3.2	3.0	3.1	3.2	9.2	5.1	5.3
曲げ最大点応力[MPa]	92.3	67.7	77.9	67.0	70.9	63.4	45.5	53.0	71.8	74	72.8

[0082] 本発明の範囲である、分子量が200以下のメルカプタン系連鎖移動剤由来の、結合硫黄原子の量が0.4mol%以上のメタクリル共重合体である実施例は、結合硫黄原子の量が0.4mol%未満という点において本発明とは異なる比較例1～3と比較して、同等のMFR値を有しながら機械強度が優れている事が分かる。

また、分子量が200以上のメルカプタン系連鎖移動剤由来の、結合硫黄原子の量が0.4mol%以上のメタクリル共重合体である点において、本発明とは異なる比較例4および5と比較して、YIで示される色目が優れていることがわかる。

また、MMA構造単位の含有量において本発明とは異なる比較例6と比較して、YIで示される色目が優れていることがわかる。

以上のように本発明のメタクリル共重合体は、光学用途に好適な透明性を有し、MFRと曲げ強さの両方が優れる。このことから本発明のメタクリル共重合体を用いることで力学強度と外観に優れる成形品を得ることが出来る。

請求の範囲

- [請求項1] メタクリル酸メチルに由来する構造単位を90質量%以上含むメタクリル共重合体であって、該メタクリル共重合体は、メタクリル酸メチル由来の構造単位に対する、分子量が200以下のメルカプタン系連鎖移動剤由来の、結合硫黄原子の量が0.4mol%以上であり、且つ230℃および3.8kg荷重の条件におけるメルトフローレートが25g/10分以上50g/10分以下である、メタクリル共重合体。
- [請求項2] メタクリル共重合体の分子量分布 (M_w/M_n) の値が1.85以下である、請求項1に記載のメタクリル共重合体。
- [請求項3] メルカプタン系連鎖移動剤が、2官能メルカプタンである請求項1又は2に記載のメタクリル共重合体。
- [請求項4] 連続塊状重合によって得られたものである請求項1～3のいずれか一つに記載のメタクリル共重合体。
- [請求項5] メタクリル酸メチル、ラジカル重合開始剤を含有し、分子量200以下の2官能メルカプタン系連鎖移動剤を、重合に供される全ての重合性単量体100質量部に対して、0.2～0.5質量部含有し、アクリル酸アルキルエステルを任意で含有し、且つアクリル酸アルキルエステル/メタクリル酸メチルの質量比が0/100～10/90である原料液を、槽型反応器に連続的に供給し、該槽型反応器内で重合転化率40～70質量%で塊状重合して反応生成物を得、且つ該反応生成物を前記槽型反応器から連続的に抜き出し、反応生成物から揮発分を除去する工程を有する、請求項1～4のいずれか一つに記載のメタクリル共重合体の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか一つに記載のメタクリル共重合体を含むペレット状の成形材料。
- [請求項7] 請求項6に記載の成形材料を射出成形して得られる光学部材であって、測定長200mmのイエロインデックス (YI) が5以下である、光

学部材。

[請求項8] 請求項1～4のいずれか一つに記載のメタクリル共重合体をプレス成形して得られる光学部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041382

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F220/18 (2006.01) i, C08F2/02 (2006.01) i, C08F2/38 (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. C08F220/18, C08F2/02, C08F2/38

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/141106 A1 (KURARAY CO., LTD.) 26 September 2013, entire text & CN 104203990 A	1-8
A	JP 61-272206 A (ASAHI KASEI KOGYO CO., LTD.) 02 December 1986, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 61-87748 A (KYOWA GAS CHEM IND CO., LTD.) 06 May 1986, entire text (Family: none)	1-8

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
22.11.2018

Date of mailing of the international search report
04.12.2018

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/JP2018/041382

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0068451 A (CHEIL INDUSTRIES, INC.) 27 June 2012, entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F220/18(2006.01)i, C08F2/02(2006.01)i, C08F2/38(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. C08F220/18, C08F2/02, C08F2/38										
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 <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>			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
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								
A	WO 2013/141106 A1 (株式会社クラレ) 2013.09.26, 全文 & CN 104203990 A	1-8								
A	JP 61-272206 A (旭化成工業株式会社) 1986.12.02, 全文 (ファミリーなし)	1-8								
A	JP 61-87748 A (協和ガス化学工業株式会社) 1986.05.06, 全文 (ファミリーなし)	1-8								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> 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 </td> </tr> </table>			* 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						
* 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 22.11.2018	国際調査報告の発送日 04.12.2018									
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) 岡山 太郎	4 J 3843								
		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	KR 10-2012-0068451 A (CHEIL INDUSTRIES, INC.) 2012.06.27, 全文 (ファミリーなし)	1-8