

(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
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/119456 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/10 (2006.01) C08K 5/50 (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051313
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)
- (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 2013-013979 2013 年 1 月 29 日(29.01.2013) JP
特願 2013-188010 2013 年 9 月 11 日(11.09.2013) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中原 亮(NAKAHARA, Ryo); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号住友化学株式会社内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, 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, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHACRYLIC RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING METHACRYLIC RESIN COMPOSITION, AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: メタクリル樹脂組成物、メタクリル樹脂組成物の製造方法および成形体

(57) Abstract: A methacrylic resin composition comprising: a methacrylic resin; an organic disulfide compound; and at least one compound selected from the group consisting of phosphine compounds each represented by formula (I) and phosphine oxide compounds each represented by formula (II).

(57) 要約: メタクリル樹脂、有機ジスルフィド化合物、ならびに、式 (I) で表されるホスフィン化合物および式 (I I) で表されるホスフィンオキシド化合物から選択される少なくとも 1 種、を含有するメタクリル樹脂組成物。



WO 2014/119456 A1

明細書

[発明の名称] メタクリル樹脂組成物、メタクリル樹脂組成物の製造方法
および成形体

5

[技術分野]

[0001]

本発明は、メタクリル樹脂組成物、メタクリル樹脂組成物の製造方法お
よび成形体に関する。本発明は、より詳細には、メタクリル樹脂、有機ジ
10 スルフィド化合物およびホスフィン化合物を含有するメタクリル樹脂組成
物、メタクリル樹脂組成物の製造方法および成形体に関する。

[背景技術]

[0002]

メタクリル樹脂は透明性に優れることから、例えば、光学部品、看板、
15 照明器具、銘板など、屋内外の各種用途に用いられている。しかしなが
ら、メタクリル樹脂は比較的熱安定性が低い。そのため、メタクリル樹脂
には、例えば成形時の加熱溶融により熱分解を起こしやすいという問題が
ある。

[0003]

20 熱安定性に優れるメタクリル樹脂組成物として、特許文献1には、メタ
クリル樹脂にジ-tert-アルキルジスルフィドが配合されたメタクリ
ル樹脂組成物が開示されている。しかしながら、特許文献1に開示された
メタクリル樹脂組成物には、加熱溶融時に着色が生じるという問題があ
る。これは、加熱溶融の際に生じるジスルフィド化合物の変性によるもの
25 と理解される。

[0004]

加熱溶融時の着色が抑制されたメタクリル樹脂組成物として、特許文献
2には、メタクリル樹脂にジ-tert-アルキルジスルフィドと、さら
に亜リン酸エステル化合物が配合されたメタクリル樹脂組成物が開示され

ている。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0005]

5 [特許文献1] 特開昭51-36258号公報

[特許文献2] 特開昭54-122351号公報

[発明の概要]

[発明が解決しようとする課題]

10 [0006]

しかしながら、特許文献2に開示されたメタクリル樹脂組成物は、加熱溶融時の着色は抑制されるものの、熱安定性の向上が十分ではない。特許文献2に開示されたメタクリル樹脂組成物の熱安定性は、メタクリル樹脂そのものの熱安定性と同程度である。

15 [0007]

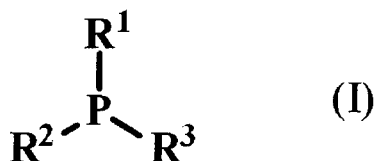
本発明の課題は、熱安定性に優れ、かつ、加熱溶融時の着色が抑制されたメタクリル樹脂組成物を提供することである。

[課題を解決するための手段]

20 [0008]

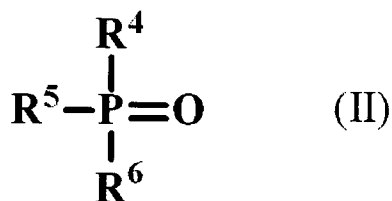
本発明は、下記(1)～(13)に関する。

(1) メタクリル樹脂と、有機ジスルフィド化合物と、以下の式(I)で表されるホスフィン化合物および以下の式(II)で表されるホスフィンオキシド化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物と、
25 を含有するメタクリル樹脂組成物。



(式(I)中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、

炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表し、それぞれの炭素原子に結合した任意の水素原子はヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。)



5

(式 (I I) 中、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表し、それぞれの炭素原子に結合した任意の水素原子はヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。)

10

(2) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が、同一の置換基である前記 (1) に記載のメタクリル樹脂組成物。

15

(3) 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が、フェニル基である前記 (1) または (2) に記載のメタクリル樹脂組成物。

(4) 有機ジスルフィド化合物が、ジアルキルジスルフィド化合物である前記 (1) ～ (3) のいずれかに記載のメタクリル樹脂組成物。

(5) 有機ジスルフィド化合物が、ジ-tert-ブチルジスルフィドである前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載のメタクリル樹脂組成物。

20

(6) メタクリル樹脂と、有機ジスルフィド化合物と、式 (I) で表されるホスフィン化合物および式 (I I) で表されるホスフィンオキシド化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物と、を混合する工程を含む、前記 (1) ～ (5) のいずれかに記載のメタクリル樹脂組成物の製造方法。

25

(7) 前記混合が溶媒中で行われる前記 (6) に記載の方法。

(8) 前記混合後、前記溶媒が除去される前記 (7) に記載の方法。

(9) 前記溶媒が、メタクリル酸メチルを50質量%以上含有する単量体、ケトン類、アルコール類およびエーテル類からなる群より選択される少なくとも1種の溶媒である前記(7)または(8)に記載の方法。

5 (10) 前記溶媒が、メタクリル酸メチルを50質量%以上含有する単量体、アセトンまたはこれらの混合溶媒である前記(7)～(9)に記載の方法。

10 (11) メタクリル樹脂および有機ジスルフィド化合物を含有する重合体組成物と、式(I)で表されるホスフィン化合物および式(II)で表されるホスフィンオキシド化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とを混合する工程を含む、前記(1)～(5)のいずれかに記載のメタクリル樹脂組成物の製造方法。

(12) 前記重合体組成物が、単量体成分からメタクリル樹脂を製造する際に、単量体成分に有機ジスルフィド化合物を配合して得られた組成物である、前記(11)に記載の方法。

15 (13) 前記(1)～(5)のいずれかに記載のメタクリル樹脂組成物を成形してなる成形体。

[発明の効果]

[0009]

20 本発明によれば、熱安定性に優れ、かつ、加熱溶融時の着色が抑制されたメタクリル樹脂組成物が提供される。

[0010]

25 本発明のメタクリル樹脂組成物は、熱安定性に優れ、かつ、加熱溶融時の着色が抑制される。そのため、加熱溶融した本発明のメタクリル樹脂組成物を成形してなる成形体は透明性に優れる。

[発明を実施するための形態]

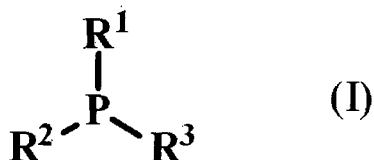
[0011]

本発明のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂と、有機ジスルフィ

ド化合物と、以下の式（I）で表されるホスフィン化合物（以下、ホスフィン化合物（I）ということがある）および以下の式（I I）で表されるホスフィンオキシド化合物（以下、ホスフィンオキシド化合物（I I）ということがある）からなる群より選択される少なくとも１種の化合物と、

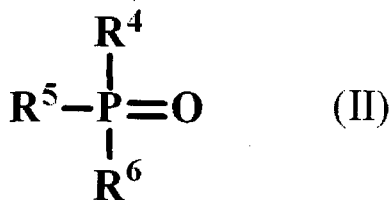
5 を含有する。

[0 0 1 2]



（式（I）中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、
10 炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表し、それぞれの炭素原子に結合した任意の水素原子はヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。）

[0 0 1 3]



15

（式（I I）中、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表し、それぞれの炭素原子に結合した任意の水素原子はヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。）

20

[0 0 1 4]

メタクリル樹脂は、メタクリル酸エステルを主成分とする単量体成分を重合してなる重合体である。メタクリル樹脂は、メタクリル酸エステルの

単独重合体であってもよいし、メタクリル酸エステル50重量%以上とこれ以外の単量体50重量%以下との共重合体であってもよい。ここで、メタクリル酸エステルとしては、通常、メタクリル酸のアルキルエステルが用いられる。

5 [0015]

単量体成分の好ましい組成は、全単量体を基準として、メタクリル酸アルキルエステルが50～100重量%、アクリル酸アルキルエステルが0～50重量%、これら以外の単量体が0～49重量%であり、より好ましくは、メタクリル酸アルキルエステルが50～99.9重量%、アクリル酸アルキルエステルが0.1～50重量%、これら以外の単量体が0～49重量%であり、さらに好ましくは、メタクリル酸アルキルエステルが60～99.9重量%、アクリル酸アルキルエステルが0.1～40重量%、これら以外の単量体が0～39重量%である。

[0016]

15 メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。メタクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は通常1～8、好ましくは1～4である。中でもメタクリル酸メチルが好ましく用いられる。

20 [0017]

アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は通常1～8、好ましくは1～4である。

25 [0018]

メタクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルキルエステル以外の単量体としては、例えば、単官能単量体、すなわち分子内に重合性の炭素-炭素二重結合を1個有する化合物であってもよいし、多官能単量体、すなわち分子内に重合性の炭素-炭素二重結合を少なくとも2個有する化

合物であってもよいが、単官能単量体が好ましく用いられる。

単官能単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化アルケニル、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミドなどが挙げられる。

多官能単量体としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどの多価アルコールのポリ不飽和カルボン酸エステル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、ケイ皮酸アリルなどの不飽和カルボン酸のアルケニルエステル、フタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどの多塩基酸のポリアルケニルエステル、ジビニルベンゼンなどの芳香族ポリアルケニル化合物などが挙げられる。

[0019]

なお、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル、およびこれら以外の単量体は、それぞれ、単独で用いてもよく、必要に応じてそれらの2種以上を併用してもよい。

[0020]

メタクリル樹脂は、単量体成分およびその部分重合体成分から選択される少なくとも1種の成分（以下、まとめて単に、単量体成分ということがある）を、従来公知の重合方法で重合することで製造することができる。重合方法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、注型重合法などが挙げられる。

部分重合体成分は、単量体成分と重合体成分の混合物である。部分重合体成分において、重合体成分の含有率が10～70重量%であることが好ましい。

[0021]

重合は、通常、重合開始剤を用いて行われる。重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。ラジカル開始剤としては、例え

ば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)のようなアゾ化合物や、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドのような過酸化物などが挙げられる。必要に応じて、アミン類のような促進剤を併用してもよい。また、連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤としては、例えば、メチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、エチルヘキシルチオグリコレートなどが挙げられる。

10 [0022]

重合方法が溶液重合法である場合、溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、アニソールなどの芳香族化合物；クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル類；アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、水とアルコールとの混合溶媒などが挙げられる。

20 [0023]

単量体成分には、必要に応じて、光拡散剤、着色剤、補強剤、充填剤、離型剤、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤などの各種添加剤を添加してもよい。添加剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

25 [0024]

有機ジスルフィド化合物としては、例えば、ジエチルジスルフィド、ジ-n-プロピルジスルフィド、ジ-n-ブチルジスルフィド、ジ-sec-ブチルジスルフィド、ジ-tert-ブチルジスルフィド、ジ-n-アミルジスルフィド、ジ-tert-アミルジスルフィド、ジ-tert-

ヘキシルジスルフィド、ジ-*n*-オクチルジスルフィド、ジ-*tert*-オクチルジスルフィド、ジ-*n*-ドデシルジスルフィド、ジ-*tert*-ドデシルジスルフィド、ジ-*n*-ステアリンジスルフィド、エチル-*n*-プロピルジスルフィド、エチル-*tert*-ブチルジスルフィド、エチル-*sec*-ブチルジスルフィド、*n*-プロピル-イソプロピルジスルフィド等のジアルキルジスルフィド化合物；ジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ジ-*p*-トリルジスルフィド等の芳香族ジスルフィド化合物；ジトリメチレンジスルフィド、ジテトラメチレンジスルフィド、ジシクロヘキシルジスルフィド等の環状ジスルフィド化合物；シスチン、ジアミノジフェニルジスルフィド等のアミノ基を有するジスルフィド化合物；ジチオジグリコール酸、ジチオジプロピオン酸、ジチオジグリコール酸-2-エチルヘキシル等のカルボン酸およびカルボン酸誘導体のジスルフィド類；ジアリルジスルフィド等の不飽和結合を有するジスルフィド化合物などが挙げられる。これら有機ジスルフィド化合物の中でも、ジアルキルジスルフィド化合物が好ましい。ジアルキルジスルフィド化合物の中でも、ジ-*tert*-アルキルジスルフィドがより好ましく、ジ-*tert*-ドデシルジスルフィドがさらに好ましい。有機ジスルフィド化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0025]

有機ジスルフィド化合物の含有量は特に制限されないが、熱安定性に優れ、かつ、含有量に見合った効果が得られ、経済的に有利となる観点から、メタクリル樹脂100重量部に対して好ましくは0.0001~1.0重量部であり、より好ましくは0.0001~0.01重量部である。

[0026]

メタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂および有機ジスルフィド化合物を含有し、さらに、ホスフィン化合物(I)およびホスフィンオキシド化合物(II)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物(以下、ホスフィン系化合物ということがある)を含有する。メタクリル樹脂組成物としては、1種以上のホスフィン化合物(I)を含有し、ホスフィ

ンオキシド化合物 (I I) を含有しない組成物であってもよいし、1 種以上のホスフィンオキシド化合物 (I I) を含有し、ホスフィン化合物

(I) を含有しない組成物であってもよいし、1 種以上のホスフィン化合物 (I) と1 種以上のホスフィンオキシド化合物 (I I) とを含有する組

5 成物であってもよい。

[0027]

ホスフィン化合物 (I) において、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などが挙げられる。なお、炭素数 3 ~ 12 のアルキル基の場合は、全ての構造異性体を含む。例えば、プロピル基は、*n*-プロピル基およびイソプロピル基を含み、ブチル基は、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基および *tert*-ブチル基を含む。

[0028]

ホスフィン化合物 (I) において、炭素数 5 ~ 12 のシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基などが挙げられる。

[0029]

ホスフィン化合物 (I) において、炭素数 6 ~ 12 のアルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、メチルシクロオクチル基、メチルシクロドデシル基などが挙げられる。

[0030]

ホスフィン化合物 (I) において、炭素数 6 ~ 12 のアリール基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、フェネチル基、トリルメチル基、フェニルブチル基などが挙げられる。アリール基の芳香環上にはヘテロ原子を含む任意の置換基を有していてもよく、例えばメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基などを有していてもよい。そのようなアリール基としては、例えば、4-メトキシフェニル基やペン

タフルオロフェニル基などが挙げられる。アリール基の芳香環は多環を形成していてもよく、そのようなアリール基としては、例えば、ナフチル基などが挙げられる。

[0031]

- 5 ホスフィン化合物（I）としては、例えば、トリメチルホスフィン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、トリ-*tert*-ブチルホスフィン、トリス-（3-ヒドロキシプロピル）ホスフィン、トリ-*n*-ヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-*n*-オクチルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィンメチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジフェニルプロピルホスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、トリ-*m*-トリルホスフィン、トリ-*p*-トリルホスフィン、トリス-（4-メトキシフェニル）ホスフィンなどが挙げられる。中でも、取り扱いの容易さの観点から、トリフェニルホスフィンが好ましい。ホスフィン
- 10 化合物（I）は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032]

- ホスフィン化合物（I）の含有量は特に制限されるものではないが、熱安定性と加熱溶融時の着色抑制の観点から、メタクリル樹脂100重量部に対して好ましくは0.0001～1.0重量部であり、より好ましくは
- 20 0.0001～0.1重量部であり、さらに好ましくは0.0005～0.01重量部である。

[0033]

- ホスフィンオキシド化合物（II）において、炭素数1～12のアルキル基としては、ホスフィン化合物（I）における炭素数1～12のアルキル基として例示した基と同じものが挙げられる。
- 25

[0034]

ホスフィンオキシド化合物（II）において、炭素数5～12のシクロアルキル基としては、ホスフィン化合物（I）における炭素数5～12のアルキル基として例示した基と同じ基が挙げられる。

[0035]

ホスフィンオキシド化合物 (I I) において、炭素数 6 ~ 12 のアルキルシクロアルキル基としては、ホスフィン化合物 (I) における炭素数 6 ~ 12 のアルキルシクロアルキル基として例示した基と同じ基が挙げられる。

[0036]

ホスフィンオキシド化合物 (I I) において、炭素数 6 ~ 12 のアリアル基としては、ホスフィン化合物 (I) における炭素数 6 ~ 12 のアリアル基として例示した基と同じ基が挙げられる。

[0037]

ホスフィンオキシド化合物 (I I) としては、例えば、トリメチルホスフィンオキシド、トリー n - ブチルホスフィンオキシド、トリー t e r t - ブチルホスフィンオキシド、トリス - (3 - ヒドロキシプロピル) ホスフィンオキシド、トリー n - ヘキシルホスフィンオキシド、トリシクロヘキシルホスフィンオキシド、トリー n - オクチルホスフィンオキシド、ジエチルフェニルホスフィンメチルジフェニルホスフィンオキシド、エチルジフェニルホスフィンオキシド、ジフェニルプロピルホスフィンオキシド、ジフェニルシクロヘキシルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、トリー o - トリルホスフィンオキシド、トリー m - トリルホスフィンオキシド、トリー p - トリルホスフィンオキシド、トリス - (4 - メトキシフェニル) ホスフィンオキシドなどが挙げられる。中でも、取扱いの容易さの観点から、トリフェニルホスフィンオキシドが好ましい。ホスフィンオキシド化合物 (I I) は、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0038]

ホスフィンオキシド化合物 (I I) は、該当する置換基を有するホスフィン化合物 (I) が酸化することによって得ることができる。すなわち、ホスフィンオキシド化合物 (I I) をメタクリル樹脂組成物に含有させるとき、後述するメタクリル樹脂組成物を製造する方法において、ホスフィ

ンオキシド化合物（I I）を直接使用してもよいし、まず該当する置換基を有するホスフィン化合物（I）を配合し、次いで配合したホスフィン化合物（I）の一部または全部を酸化させてホスフィンオキシド化合物（I I）としてもよい。

- 5 例えば、ホスフィンオキシド化合物（I I）として、トリフェニルホスフィンオキシドをメタクリル樹脂組成物に含有させるのであれば、後述するメタクリル樹脂組成物を製造する方法において、トリフェニルホスフィンオキシドを使用してもよいし、まずトリフェニルホスフィンを配合し、次いで配合したトリフェニルホスフィンを酸化させてトリフェニルホスフィンオキシドとしてもよい。ここで、ホスフィン化合物（I）は、酸素存在下で熱が付与されることにより酸化されやすい。そこで、該当する置換基を有するホスフィン化合物（I）を配合し、次いで配合したホスフィン化合物（I）を酸化させることで、ホスフィンオキシド化合物（I I）をメタクリル樹脂組成物中に含有させるには、ホスフィン化合物（I）を配合した後に、ホスフィン化合物（I）を酸化する工程を設ければよい。このような酸化工程としては、後述する重合工程、脱揮工程、押出工程などが挙げられる。中でも、ホスフィン化合物（I）は、重合工程において、ホスフィンオキシド化合物（I I）へと酸化されやすい。また、ホスフィン化合物（I）をメタクリル樹脂組成物に含有せしめた際に系中で自発的に酸化された結果としてホスフィンオキシド化合物（I I）を含有するメタクリル樹脂組成物を得てもよい。

[0 0 3 9]

- ホスフィンオキシド化合物（I I）の含有量は特に制限されるものではないが、熱安定性と加熱溶融時の着色抑制の観点から、メタクリル樹脂 1 0 0 重量部に対して好ましくは 0. 0 0 0 1 ~ 1. 0 重量部であり、より好ましくは 0. 0 0 0 1 ~ 0. 1 重量部であり、さらに好ましくは 0. 0 0 0 5 ~ 0. 0 1 重量部である。

メタクリル樹脂組成物が、ホスフィン化合物（I）とホスフィンオキシド化合物（I I）とを、それぞれ 1 種以上含有する場合、ホスフィン化合

物（I）の含有量とホスフィンオキシド化合物（II）の含有量との合計量は、熱安定性と加熱溶融時の着色抑制の観点から、メタクリル樹脂100重量部に対して好ましくは0.0001～1.0重量部であり、より好ましくは0.0001～0.1重量部であり、さらに好ましくは0.0005～0.05重量部である。

[0040]

メタクリル樹脂組成物に含有される有機ジスルフィド化合物とホスフィン系化合物のモル比（ホスフィン系化合物／有機ジスルフィド化合物）は、熱安定性と加熱溶融時の着色抑制の観点から、好ましくは1～500であり、より好ましくは3～100であり、さらに好ましくは5～50であり、特に好ましくは10～20である。

メタクリル樹脂に対する有機ジスルフィド化合物およびホスフィン系化合物の含有量が、それぞれ上記所定の範囲であって、かつ有機ジスルフィド化合物とホスフィン系化合物のモル比が上記所定の範囲であることが好ましい。

[0041]

メタクリル樹脂組成物には、必要に応じて他の成分、例えば、架橋重合体粒子、光拡散剤、紫外線吸収剤、有機系染料、無機系染料、顔料、酸化防止剤、帯電防止剤、界面活性剤などを配合してもよい。メタクリル樹脂組成物を製造する際に、メタクリル樹脂組成物へ他の成分を配合することができる。メタクリル樹脂組成物の形状は、特に制限されず、例えば、粉状、ペレット状などが挙げられる。

[0042]

本発明のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂、有機ジスルフィド化合物およびホスフィン系化合物を混合する工程を含む方法によって製造することができる。

本発明のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂および有機ジスルフィド化合物を含有する重合体組成物と、ホスフィン系化合物とを混合する方法によっても製造することができる。

本発明の方法において、メタクリル樹脂を製造する際に、単量体成分に、有機ジスルフィド化合物およびホスフィン系化合物のうちいずれか一方の化合物を配合して、メタクリル樹脂と該一方の化合物とを含有する重合体組成物を得、得られた重合体組成物と他方の化合物を混合してもよいし、メタクリル樹脂を製造する際に、単量体成分に、有機ジスルフィド化合物およびホスフィン系化合物を配合してもよい。中でも、加熱溶融時の着色を抑制する観点からは、メタクリル樹脂の原料としての単量体成分を重合する工程後に、ホスフィン系化合物を混合する方法が好ましい。具体的には、メタクリル樹脂、有機ジスルフィド化合物およびホスフィン系化合物を混合する方法が好ましく、メタクリル樹脂を製造する際に、単量体成分に、有機ジスルフィド化合物を配合して、メタクリル樹脂と有機ジスルフィド化合物とを含有する重合体組成物を得、得られた重合体組成物とホスフィン系化合物を混合する方法が好ましい。

[0043]

メタクリル樹脂、有機ジスルフィド化合物およびホスフィン系化合物を混合する方法としては、従来公知の方法が挙げられ、混合機による混合、混練機による溶融混練、溶媒混練などが挙げられる。この方法において、各成分を混合した後に、メタクリル樹脂組成物を溶融押出してペレットとして得る押出工程を設けてもよい。

[0044]

溶媒混練の場合、溶媒中で、メタクリル樹脂、有機ジスルフィド化合物およびホスフィン系化合物を混合し、混合後に溶媒を除去すればよい。溶媒としては、メタクリル酸メチルを50質量%以上含有する単量体、ケトン類、アルコール類、エーテル類などが挙げられる。中でも、メタクリル酸メチルを50質量%以上含有する単量体やケトン類が好ましく、ケトン類としてはアセトンが好ましい。溶媒は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0045]

メタクリル樹脂、有機ジスルフィド化合物およびホスフィン系化合物の

混合は、いかなる順序で行われてもよい。これら各成分を一度に混合してもよいし、メタクリル樹脂と、有機ジスルフィド化合物およびホスフィン系化合物のうちいずれか一方の化合物とを混合して混合物を得、次いで、得られた混合物と他方の化合物とを混合してもよい。

5 [0046]

メタクリル樹脂としては、予め単量体成分を上述の従来公知の重合方法で重合して製造された樹脂であればよく、市販のメタクリル樹脂であってもよい。

[0047]

10 メタクリル樹脂を製造する際に、単量体成分に、有機ジスルフィド化合物およびホスフィン系化合物のうちいずれか一方の化合物を配合して、メタクリル樹脂と該一方の化合物とを含有する重合体組成物を得、得られた重合体組成物と他方の化合物を混合する方法としては、上述したように、加熱溶融時の着色を抑制する観点から、単量体成分に、有機ジスルフィド
15 化合物を配合してから上述の従来公知の重合方法で重合して、メタクリル樹脂と有機ジスルフィド化合物とを含有する重合体組成物を得、得られた重合体組成物とホスフィン系化合物を混合する方法が好ましい。この方法による加熱溶融時の着色の抑制は、重合方法が塊状重合である場合に、より有効である。

20 [0048]

この方法において、重合体組成物と他方の化合物を混合した後に、未反応の単量体成分を脱揮する脱揮工程、組成物を溶融押出してペレットとして得る押出工程、脱揮しながら溶融押出する脱揮押出工程などを設けてもよい。なお、これら各工程は、混合直後に設けられてもよいし、例えば、
25 重合体組成物を得た直後に設けられてもよい。

[0049]

メタクリル樹脂を製造する際に、有機ジスルフィド化合物およびホスフィン系化合物を配合する方法としては、単量体成分に、有機ジスルフィド化合物およびホスフィン化合物を配合してから上述の従来公知の重合方法

で重合する方法が挙げられる。

[0050]

この方法において、単量体成分を重合した後に、必要に応じて、未反応の単量体成分を脱揮する脱揮工程、メタクリル樹脂組成物を熔融押出して
5 ペレットとして得る押出工程、脱揮しながら熔融押出する脱揮押出工程などを設けてもよい。

[0051]

本発明のメタクリル樹脂組成物は、熱安定性に優れているので、加熱熔融時に熱分解し難く、かつ、加熱熔融時の着色が抑制される。そのため、
10 本発明のメタクリル樹脂組成物は、加熱熔融して成形する際に着色し難く、光学部品、看板、照明器具、銘板、自動車部品などの屋内外の各種用途に好適に用いることができ、中でも優れた透明性が要求される用途に特に好ましく用いることができる。

[0052]

15 本発明のメタクリル樹脂組成物を成形体を製造するには、例えば、本発明のメタクリル樹脂組成物を混練機により加熱し熔融混練した後、成形機にて成形すればよい。成形方法としては、成形機として射出成形機を用い、成形型内に射出して成形する射出成形法；成形機として押出成形機を用い、ダイから押し出して成形する押出成形法；成形機としてプレス機を用い、
20 プレス機に充填しプレスして成形するプレス成形法などが挙げられる。

一般に、メタクリル樹脂の成形は通常230～290℃程度で行われる。290℃を超えるとメタクリル樹脂が分解することがあるため、成形が行えないことがある。

25 本発明のメタクリル樹脂組成物は、熱安定性に優れることから、成形温度が290℃を超える場合にも分解することなく成形を行うことができる。さらに、本発明のメタクリル樹脂組成物は、加熱熔融時の着色が抑制されるため、透明性に優れた成形体を得られる。

[実施例]

[0053]

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

5 [0054]

なお、メタクリル樹脂組成物の熱安定性および熱着色性の評価は以下の方法で行った。

[0055]

<熱安定性>

- 10 TG-DTA装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製、「TG/DTA 6300」）を用いて、窒素流量200mL/分、昇温速度2℃/分で、40℃から510℃までビーズ状またはペレット状のメタクリル樹脂組成物を昇温しながら重量変化を測定し、290℃と300℃での単位時間あたりの熱分解速度（重量%/分）を算出した。熱分解速度の値が
15 小さいほど、メタクリル樹脂組成物は熱安定性に優れることを示す。

[0056]

<熱着色性>

実施例4～6、比較例4～5で得られた各ペレット状のメタクリル樹脂組成物について、以下の方法で黄色度（YI値）を測定した。

- 20 射出成形装置（東芝機械（株）製、「IS-130」）を用いて、シリンダー温度260℃のシリンダー内にペレット状のメタクリル樹脂組成物を充填し10分間滞留させた後に、該メタクリル樹脂組成物を射出して、厚さ3mmの板状成形体を得た。このメタクリル樹脂組成物を充填し滞留させた後に射出する操作を3回繰り返し、3回目の射出で得られた板状成
25 形体について、長辺が70mm、短辺が25mmの板状となるように切断し、さらに端面を研磨して、評価サンプルとした。得られた評価サンプルについて、分光光度計（（株）日立製作所製、「Hitachi Spectrophotometer U-4000」）を用いて、長辺光路（光路長70mm）透過時の黄色度（YI値）を測定した。YI値が小さ

いほど、メタクリル樹脂組成物は加熱溶融時の着色が抑制されており、また、成形体は透明性に優れることを示す。

[0057]

実施例7～8、比較例6で得られた各ペレット状のメタクリル樹脂組成物について、以下の方法で黄色度（YI値）を測定した。

射出成形装置（（株）名機製作所製、「M140/370-SJ」）を用いて、シリンダー温度260℃のシリンダー内にペレット状のメタクリル樹脂組成物を6分間滞留させた後に、該メタクリル樹脂組成物を射出して、JIS K 7162 1A型試験片と同形状であって、長辺が170 mm、短辺が20 mm、厚さ4 mmのダンベル形状成形体を得た。このメタクリル樹脂組成物を充填し滞留させた後に射出する操作を12回繰り返し、11回目および12回目の射出で得られた各ダンベル形状成形体につき、端面を研磨して評価サンプルとした。得られた評価サンプルについて、それぞれ、分光光度計（（株）日立製作所製、「Hitachi Spectrophotometer U-4000」）を用いて、長辺光路（光路長170 mm）透過時の黄色度（YI値）を計測し、11回目の射出で得られた評価サンプルのYI値と12回目の射出で得られた評価サンプルのYI値との平均YI値を算出した。平均YI値が小さいほど、メタクリル樹脂組成物は加熱溶融時の着色が抑制されており、また、成形体は透明性に優れることを示す。

[0058]

（実施例1）

メタクリル酸メチル96重量部、アクリル酸メチル4重量部、連鎖動剤としてオクチルメルカプタン0.3質量部、重合開始剤としてラウロイルパーオキサイド0.2重量部、ジ-tert-ドデシルジスルフィド（以下、DDSという）0.0005重量部、トリフェニルホスフィン（以下、TPPという）0.05重量部を混合し、懸濁重合してメタクリル樹脂組成物を得た。さらに、得られたメタクリル樹脂組成物を80℃で1日間減圧乾燥して、ビーズ状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られたビー

ズ状のメタクリル樹脂組成物について、D D S および T P P の配合量、ならびに熱安定性を評価した結果を表 1 に示す。

[0 0 5 9]

(実施例 2)

- 5 実施例 1 において、T P P に替えてトリ n -ブチルホスフィン（以下、T B P という）を 0 . 0 5 重量部混合したこと以外は、実施例 1 と同様に、ビーズ状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られたビーズ状のメタクリル樹脂組成物について、D D S および T B P の配合量、ならびに熱安定性を評価した結果を表 1 に示す。

10 [0 0 6 0]

(実施例 3)

- 実施例 1 において、T P P に替えてトリ n -オクチルホスフィン（以下、T O P という）を 0 . 0 5 重量部混合したこと以外は、実施例 1 と同様に、ビーズ状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られたビーズ状のメタクリル樹脂組成物について、D D S および T O P の配合量、ならびに熱安定性を評価した結果を表 1 に示す。

15 [0 0 6 1]

(比較例 1)

- 実施例 1 において、D D S および T P P を混合しなかったこと以外は、
20 実施例 1 と同様に、ビーズ状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られたビーズ状のメタクリル樹脂組成物について、熱安定性を評価した結果を表 1 に示す。

[0 0 6 2]

(比較例 2)

- 25 実施例 1 において、T P P を混合しなかったこと以外は、実施例 1 と同様に、ビーズ状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られたビーズ状のメタクリル樹脂組成物について、D D S の配合量、ならびに熱安定性を評価した結果を表 1 に示す。

[0 0 6 3]

(比較例 3)

実施例 1 において、T P P に替えて亜リン酸トリフェニル（以下、T P O P という）を 0. 0 5 重量部混合したこと以外は、実施例 1 と同様に
5 リル樹脂組成物について、D D S および T P O P の配合量、ならびに熱安定性を評価した結果を表 1 に示す。

[0 0 6 4]

(実施例 4)

メタクリル酸メチル 9 6 重量部、アクリル酸メチル 4 重量部、連鎖移動
10 剤としてオクチルメルカプタン 0. 3 質量部、エチレングリコールジメタクリレート 0. 1 重量部、重合開始剤として 1, 1 - ジ (t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサン 0. 0 1 重量部、D D S 0. 0 0 0 5 重量部、および T P P 0. 0 0 5 重量部を混合し、塊状重合してメタクリル樹脂組成物を得た。次いで、得られたメタクリル樹脂組成物を脱揮押出機に供給
15 し、ペレット状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られたペレット状のメタクリル樹脂組成物について、D D S および T P P の配合量、ならびに熱着色性および熱安定性を評価した結果を表 2 に示す。

[0 0 6 5]

(実施例 5)

20 実施例 4 における T P P の混合量を、0. 0 0 5 重量部から 0. 0 5 重量部に変更したこと以外は、実施例 4 と同様にして、ペレット状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られたペレット状のメタクリル樹脂組成物について、D D S および T P P の配合量、ならびに熱着色性および熱安定性を評価した結果を表 2 に示す。

[0 0 6 6]

(実施例 6)

メタクリル酸メチル 9 6 重量部、アクリル酸メチル 4 重量部、連鎖移動
剤としてオクチルメルカプタン 0. 3 質量部、エチレングリコールジメタ
25 クリレート 0. 1 重量部、重合開始剤として 1, 1 - ジ (t - ブチルパー

オキシ) シクロヘキサン 0. 0 1 重量部、DDS 0. 0 0 0 5 重量部を混合し、塊状重合して重合体組成物を得た。次いで、得られた重合体組成物 1 0 0 重量部とTPP 0. 0 5 重量部とを混合して、脱揮押出機に供給し、ペレット状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られたペレット状のメ
5 タクリル樹脂組成物について、DDSおよびTPPの配合量、ならびに熱着色性および熱安定性を評価した結果を表2に示す。

[0 0 6 7]

(比較例4)

実施例4において、DDSおよびTPPを混合しなかったこと以外は、
10 実施例4と同様にして、ペレット状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られたペレット状のメタクリル樹脂組成物について、熱着色性および熱安定性を評価した結果を表2に示す。

[0 0 6 8]

(比較例5)

15 実施例4において、TPPを混合しなかったこと以外は、実施例4と同様にして、ペレット状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られたペレット状のメタクリル樹脂組成物について、DDSの配合量、ならびに熱着色性および熱安定性を評価した結果を表2に示す。

[0 0 6 9]

20 (実施例7)

メタクリル酸メチル 8 8 重量部、アクリル酸メチル 7 重量部、連鎖移動剤としてオクチルメルカプタン 0. 3 質量部、重合開始剤としてtert-アミルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート 0. 0 1 重量部、DDS 0. 0 0 0 5 重量部を混合し、塊状重合して重合体組成物を得た。次い
25 で、得られた重合体組成物 9 5 重量部とTPP 0. 0 0 5 重量部とを混合して、脱揮押出機に供給し、ペレット状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られたペレット状のメタクリル樹脂組成物について、DDSおよびTPPの配合量、ならびに熱着色性および熱安定性を評価した結果を表3に示す。

[0 0 7 0]

(実施例 8)

- 実施例 7 において、T P P に替えてトリフェニルホスフィンオキシド
(以下、T P P O という) を 0 . 0 0 5 重量部混合したこと以外は、実施
5 例 7 と同様にして、ペレット状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られた
ペレット状のメタクリル樹脂組成物について、D D S および T P P O の配
合量、ならびに熱着色性および熱安定性を評価した結果を表 3 に示す。

[0 0 7 1]

(比較例 6)

- 10 実施例 7 において、T P P を混合しなかったこと以外は、実施例 7 と同
様にして、ペレット状のメタクリル樹脂組成物を得た。得られたペレット
状のメタクリル樹脂組成物について、D D S の配合量、ならびに熱着色性
および熱安定性を評価した結果を表 3 に示す。

[0 0 7 2]

- 15 [表 1]

	有機ジスルフィド化合物		ホスフィン系化合物		熱分解速度 (重量%/分)	
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)	290℃	300℃
実施例 1	DDS	0.0005	TPP	0.05	0.09	0.28
実施例 2	DDS	0.0005	TBP	0.05	0.09	0.22
実施例 3	DDS	0.0005	TOP	0.05	0.08	0.28
比較例 1					0.21	0.30
比較例 2	DDS	0.0005			0.09	0.20
比較例 3	DDS	0.0005	TPOP	0.05	0.21	0.31

DDS: ジーtert-ードデシルジスルフィド

TPP: トリフェニルホスフィン

TBP: トリーn-ブチルホスフィン

TOP: トリーn-オクチルホスフィン

TPOP: 亜リン酸トリフェニル

[0 0 7 3]

[表 2]

	有機ジスルフィド化合物		ホスフィン系化合物		熱分解速度 (重量%/分)		YI値
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)	290℃	300℃	
実施例4	DDS	0.0005	TPP	0.005	0.06	0.24	10.3
実施例5	DDS	0.0005	TPP	0.05	0.25	0.27	5.2
実施例6	DDS	0.0005	TPP	0.05	0.20	0.27	4.5
比較例4					0.21	0.32	15.3
比較例5	DDS	0.0005			0.14	0.20	14

DDS:ジ-tert-ドデシルジスルフィド

TPP:トリフェニルホスフィン

YI値:光路長70mm

[0 0 7 4]

[表 3]

	有機ジスルフィド化合物		ホスフィン系化合物		熱分解速度 (重量%/分)		平均YI値
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)	290℃	300℃	
実施例7	DDS	0.0005	TPP	0.005	0.10	0.19	18.9
実施例8	DDS	0.0005	TPPO	0.005	0.08	0.16	19.4
比較例6	DDS	0.0005			0.09	0.17	22.0

DDS:ジ-tert-ドデシルジスルフィド

TPP:トリフェニルホスフィン

TPPO:トリフェニルホスフィンオキシド

YI値:光路長170mm

5

[産業上の利用の可能性]

[0 0 7 5]

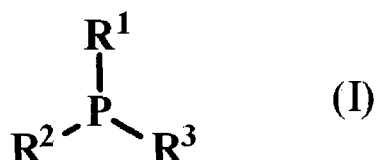
本発明によれば、熱安定性に優れ、かつ、加熱溶融時の着色が抑制されたメタクリル樹脂組成物が提供される。

本発明のメタクリル樹脂組成物は、熱安定性に優れ、かつ、加熱溶融時の着色が抑制される。そのため、加熱溶融した本発明のメタクリル樹脂組成物を成形してなる成形体は透明性に優れる。

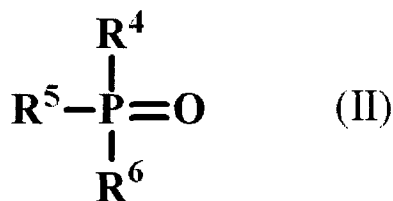
請求の範囲

[請求項 1]

- 5 メタクリル樹脂と、有機ジスルフィド化合物と、以下の式 (I) で表されるホスフィン化合物および以下の式 (I I) で表されるホスフィンオキシド化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物と、を含有するメタクリル樹脂組成物。



- 10 (式 (I) 中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表し、それぞれの炭素原子に結合した任意の水素原子はヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。)



- 15 (式 (I I) 中、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 5 ～ 12 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表し、それぞれの炭素原子に結合した任意の水素原子はヘテロ原子を含む置換基で置換されていてもよい。)
- 20

[請求項 2]

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が、同一の置換基である請求項 1 に記載のメタクリル樹脂組成物。

[請求項 3]

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 が、フェニル基である請求項 1 に記載のメタクリル樹脂組成物。

[請求項 4]

- 5 有機ジスルフィド化合物が、ジアルキルジスルフィド化合物である請求項 1 に記載のメタクリル樹脂組成物。

[請求項 5]

有機ジスルフィド化合物が、ジ-tert-ブチルジスルフィドである請求項 1 に記載のメタクリル樹脂組成物。

- 10 [請求項 6]

メタクリル樹脂と、有機ジスルフィド化合物と、式 (I) で表されるホスフィン化合物および式 (II) で表されるホスフィンオキシド化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物と、を混合する工程を含む、請求項 1 に記載のメタクリル樹脂組成物の製造方法。

- 15 [請求項 7]

前記混合が溶媒中で行われる請求項 6 に記載の方法。

[請求項 8]

前記混合後、前記溶媒が除去される請求項 7 に記載の方法。

[請求項 9]

- 20 前記溶媒が、メタクリル酸メチルを 50 質量%以上含有する単量体、ケトン類、アルコール類およびエーテル類からなる群より選択される少なくとも 1 種の溶媒である請求項 7 に記載の方法。

[請求項 10]

- 25 前記溶媒が、メタクリル酸メチルを 50 質量%以上含有する単量体、アセトンまたはこれらの混合溶媒である請求項 7 に記載の方法。

[請求項 11]

メタクリル樹脂および有機ジスルフィド化合物を含有する重合体組成物と、式 (I) で表されるホスフィン化合物および式 (II) で表されるホスフィンオキシド化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合

物とを混合する工程を含む、請求項 1 に記載のメタクリル樹脂組成物の製造方法。

[請求項 1 2]

- 前記重合体組成物が、単量体成分からメタクリル樹脂を製造する際に、
- 5 単量体成分に有機ジスルフィド化合物を配合して得られた組成物である、請求項 1 1 に記載の方法。

[請求項 1 3]

請求項 1 に記載のメタクリル樹脂組成物を成形してなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/10(2006.01)i, C08K5/36(2006.01)i, C08K5/50(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)

C08L1/00-101/16, C08K5/36, C08K5/50

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CA/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	JP 7-166020 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 June 1995 (27.06.1995), claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 4-185605 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 July 1992 (02.07.1992), claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2006-104376 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), claims; examples (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
02 April, 2014 (02.04.14)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051313

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 2002-348309 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 04 December 2002 (04.12.2002), claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2005-324391 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), claims; examples (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L33/10(2006.01)i, C08K5/36(2006.01)i, C08K5/50(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（I P C））

Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08K5/36, C08K5/50

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CA/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	JP 7-166020 A（住友化学工業株式会社）1995.06.27, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-13
A	JP 4-185605 A（三菱レイヨン株式会社）1992.07.02, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2006-104376 A（住友化学株式会社）2006.04.20, 特許請求の範囲, 実施例（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。

* 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

0 2 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

松元 洋

4 J

4 1 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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	JP 2002-348309 A (三菱レイヨン株式会社) 2002. 12. 04, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-324391 A (住友化学株式会社) 2005. 11. 24, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-13