

(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
2021年9月30日(30.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/193613 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 265/04 (2006.01) C08F 220/12 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
C08F 290/04 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/011946

(22) 国際出願日: 2021年3月23日(23.03.2021)

(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 2020-055361 2020年3月26日(26.03.2020) JP
特願 2020-198558 2020年11月30日(30.11.2020) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大谷 剛(OTANI Go); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 都倉 優(TOKURA Yu); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 山内 晃(YAMAUCHI Akira); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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, IT, 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,

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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: COPOLYMER, RESIN COMPOSITION, SHAPED OBJECT, FILMY SHAPED OBJECT, AND METHOD FOR PRODUCING COPOLYMER

(54) 発明の名称: 共重合体、樹脂組成物、成形体、フィルム状成形体、及び共重合体の製造方法

(57) Abstract: A copolymer having a mass-average molecular weight (Mw) of 240,000-3,500,000, including a structural unit derived from an acrylate (B1) and a structural unit derived from an aromatic vinyl (B2), and having a branched structure.

(57) 要約: 質量平均分子量 (Mw) が、240,000以上3,500,000以下であり、アクリレート (B1) に由来する構造単位及び芳香族ビニル (B2) に由来する構造単位を含み、分岐構造を有する、共重合体。



WO 2021/193613 A1

明 細 書

発明の名称：

共重合体、樹脂組成物、成形体、フィルム状成形体、及び共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は共重合体、樹脂組成物、成形体、フィルム状成形体、及び共重合体の製造方法に関する。

本願は、2020年3月26日に、日本に出願された特願2020-055361号、及び2020年11月30日に、日本に出願された特願2020-198558号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] アクリル樹脂は透明性や耐候性、高い弾性率、表面硬度等に優れるので、液晶や有機EL等のディスプレイ前面板、看板用品、照明用品、家電製品、車両内装・外装材、工業資材、建築用資材、レンズ、導光板、集光部材、液晶や有機EL等のディスプレイに使用される光学フィルムなどに広く用いられている。

しかしながら、これらの用途の一部では、アクリル樹脂製品に、高い弾性率を保ったまま耐衝撃性を向上させることが要求されている。また、射出成形や押出成形等の熔融成形法を用いて、アクリル樹脂を薄厚形状や複雑な形状に成形できることが要求されている。すなわち、熔融成形性に優れたアクリル樹脂が要求されている。

[0003] アクリル樹脂の耐衝撃性を向上させる技術として、例えば、特許文献1には、架橋ゴムからなるコア部とマトリクスとなる(メタ)アクリル系重合体との相溶性や分散性を担保するシェル部とを有するコアシェル構造を有するゴム(コアシェルゴム)を、(メタ)アクリル系樹脂に配合した樹脂組成物が開示されている。

しかしながら、特許文献1に記載されている樹脂組成物は、コアシェルゴ

ムを含有することにより溶融粘度が上昇して、溶融成形性が低下する傾向があるため、樹脂組成物の使用用途が、厚みの大きい樹脂製品や簡単な形状の樹脂製品に限定されるという課題があった。さらに、前記樹脂組成物を用いた成形体では、室温付近で透明であるが、高温環境下透明性が低下するという課題があった。また、コアシェルゴムを配合したアクリル樹脂をフィルムに成形した場合に、フィルムを折り曲げると白化してしまうという課題があった。

[0004] 上記の課題を解決する方法として、コアシェルゴムの代わりに、ブロック共重合体又はグラフト共重合体（以下、「ブロック／グラフト共重合体」という）を、（メタ）アクリル系樹脂に配合した樹脂組成物が知られている。ブロック／グラフト共重合体とは、2種以上のポリマーセグメントが互いに化学結合で連結しているため、ポリ（メタ）アクリレート鎖を有するブロック／グラフト共重合体をアクリル樹脂に配合した樹脂組成物の相分離構造は、ナノメートルサイズになる（「ミクロ相分離構造」と呼ばれる。）。そのため、前記樹脂組成物及び前記樹脂組成物を成形してなる成形体において、マトリクスとなるアクリル樹脂とブロック／グラフト共重合体のそれぞれが有する特性を共に発現させることが可能となり、更にブロック／グラフト共重合体の各々のポリマーセグメントが有する特性を発現させることができる。

[0005] アクリル樹脂は透明性に優れるが、硬くて脆いという課題がある。しかし、前記ブロック／グラフト共重合体をアクリル樹脂に配合した樹脂組成物では、ミクロ相分離構造を形成するため、前記樹脂組成物を成形して得られた成形体においては、アクリル樹脂が有する透明性を良好に維持でき、且つ、ブロック／グラフト共重合体の各ポリマーセグメントが有する特性（例えば耐衝撃性等）を発現できる。

[0006] ブロック共重合体を用いてアクリル樹脂の耐衝撃性を向上する技術として、例えば特許文献2には、ニトロキシド存在下で制御ラジカル重合を行う方法でブロック共重合体を得ている。具体的には、シラップを型に入れて重合

させてキャストシートを製造する方法により、ブロック共重合体を含有するシート状成形体を得る技術が開示されている。得られたシート状成形体は、アクリル樹脂と、ポリメチルメタクリレート鎖とn-ブチルアクリレート／スチレンコポリマー鎖を有するブロック共重合体とを含有し、耐衝撃性と透明性に優れていることが記載されている。

[0007] 一方で、上述したブロック／グラフト共重合体の製造方法として、連鎖移動定数が極めて高いコバルト錯体をごく微量用いてアクリル系マクロモノマー（以下、「マクロモノマー」という、）をあらかじめ製造し、そのマクロモノマーと他のモノマーを共重合させることによりブロック／グラフト共重合体を製造する方法が知られている。コバルト錯体を用いてアクリル系マクロモノマーを製造する方法は、触媒的連鎖移動重合法（Catalytic Chain Transfer Polymerization: CCTP）として知られている。マクロモノマーとは、重合性官能基を分子構造中に有する高分子のことであり、マクロマーと呼ばれることもある。

[0008] 特許文献3には、CCTPを乳化重合法に適用してマクロモノマーを製造し、次いで、得られたマクロモノマーに乳化重合法を用いて他のアクリル系モノマーを共重合することによりグラフトコポリマー（コームコポリマー）（本願の「ブロック／グラフト共重合体」に相当する。）を製造し、次いで、熱可塑性樹脂に、得られたグラフトコポリマーを添加して耐衝撃性を改善する技術が開示されている。

[0009] また、特許文献4には、CCTPを懸濁重合法に適用してマクロモノマーを製造し、次いで得られたマクロモノマーに溶液重合法を用いて他のアクリル系モノマーを共重合することによりマクロモノマー共重合体を製造し、次いで、アクリル樹脂に、得られたマクロモノマー共重合体を添加して、耐衝撃性と透明性を両立する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特公昭62-21804号公報

特許文献2：特開2008-274290号公報

特許文献3：特表2004-509195号公報

特許文献4：特開2018-159023号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、特許文献2に記載の方法では、ブロック共重合体の合成とマトリックスとなるポリメチルメタクリレートの合成、並びに成形体の製造が同時行われるため、溶融成形法に適用できず、薄厚の形状や複雑な形状に成形できないという課題があった。

[0012] 一方、特許文献3に記載の方法では、グラフトポリマーの屈折率と、マトリクスであるアクリル樹脂の屈折率が異なるため得られる熱可塑性樹脂組成物を用いた成形体は透明とならない。

[0013] また、特許文献4に記載の方法では、マクロモノマー共重合体の屈折率とマトリクスであるアクリル樹脂の屈折率が異なるため、得られる成形体の透明性が不十分であった。

[0014] 本発明はこれらの課題を解決することを目的とする。

すなわち、本発明の目的は、耐衝撃性と広い使用温度域での透明性に優れた成形体、前記成形体を成形するための溶融成形性に優れた樹脂組成物を提供することにある。また、フィルムの折り曲げ白化が抑制できる樹脂組成物を提供する。

また、本発明の目的は、耐衝撃性と広い使用温度域での透明性に優れ、さらにフィルムの折り曲げ白化が抑制できるフィルム状成形体、前記フィルム状成形体を成形するための樹脂組成物を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、前記樹脂組成物の構成成分である共重合体とその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] [1] 質量平均分子量 (M_w) が、240,000以上3,500,000以下であり、

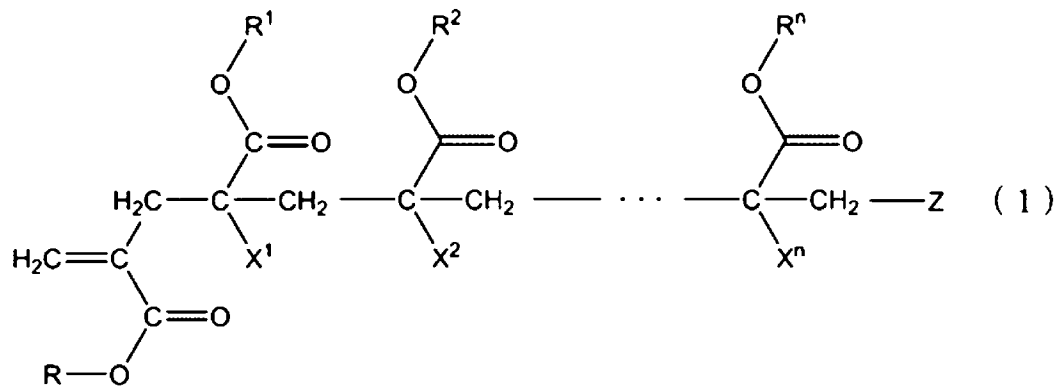
アクリレート（B 1）に由来する構造単位及び芳香族ビニル（B 2）に由来する構造単位を含み、分岐構造を有する、共重合体。

[2] 前記分岐構造が、前記アクリレート（B 1）に由来する構造単位、及び芳香族ビニル（B 2）に由来する構造単位を含む、[1] に記載の共重合体。

[3] 前記共重合体の主鎖構造が、前記アクリレート（B 1）に由来する構造単位、及び前記芳香族ビニル（B 2）に由来する構造単位を含む、[1] 又は [2] に記載の共重合体。

[4] 前記共重合体が、マクロモノマー（A）に由来する構造単位を含み、前記マクロモノマー（A）が下記一般式（1）で表される、[1] ～ [3] のいずれか一項に記載の共重合体。

[0016] [化1]



[0017] [式（1）中、R 及び R¹～Rⁿは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を示す。X¹～Xⁿは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。Zは、末端基を示す。nは、2～10, 000の自然数を示す。]

[5] 前記マクロモノマー（A）に由来する構造単位が、前記マクロモノマー（A）に由来する構造単位の総質量100質量%に対して、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位を80質量%以上含む、[4] に記載の共重合体。

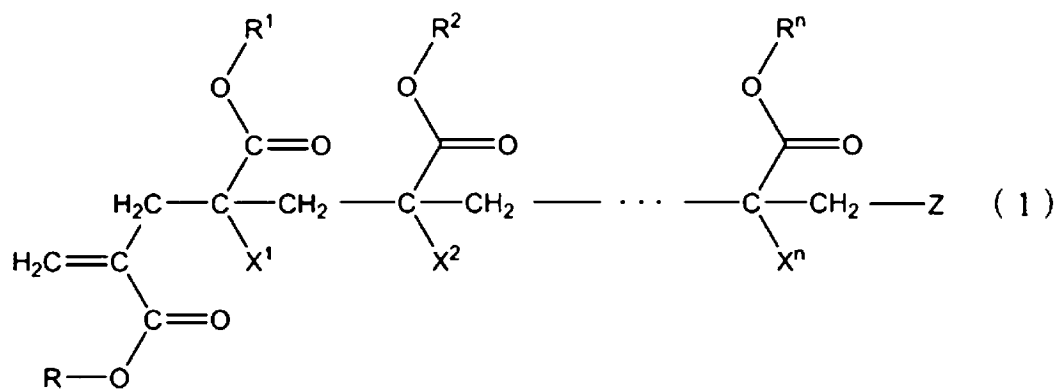
[6] 下記一般式（1）で表されるマクロモノマー（A）に由来する構造単

位と、前記マクロモノマー（A）と共重合可能なモノマー（B）に由来する構造単位とを含む共重合体であって、

前記共重合体の質量平均分子量（Mw）が、240,000以上3,500,000以下であり、

前記モノマー（B）に由来する構造単位が、アクリレート（B1）に由来する構造単位と、芳香族ビニル（B2）に由来する構造単位を含む、共重合体。

[0018] [化2]



[0019] [式（1）中、R及びR¹～Rⁿは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を示す。X¹～Xⁿは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。Zは、末端基を示す。nは、2～10,000の自然数を示す。]

[7] 前記マクロモノマー（A）に由来する構造単位が、前記マクロモノマー（A）に由来する構造単位の総質量100質量%に対して、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位を80質量%以上含む、[4]～[6]のいずれか一項に記載の共重合体。

[8] 前記マクロモノマー（A）の、質量平均分子量（Mw）が、10,000以上100,000以下である、[4]～[7]のいずれか一項に記載の共重合体。

[9] 前記マクロモノマー（A）の、質量平均分子量（Mw）が、30,000以上100,000以下である、[4]～[8]のいずれか一項に記載

の共重合体。

[10] 前記アクリレート (B1) が、前記アクリレート (B1) の単体重合体のガラス転移温度 (T_g) が 0°C 未満である、[1] ~ [9] のいずれか一項に記載の共重合体。

[11] 前記共重合体の質量平均分子量 (M_w) が、300,000以上3,000,000以下が好ましく、600,000以上2,000,000以下がより好ましい、[1] ~ [10] のいずれか一項に記載の共重合体。

[12] 前記共重合体に含まれる前記マクロモノマー (A) 単位の含有割合は、前記共重合体の総質量100質量%に対して、35質量%以上75質量%以下が好ましく、40質量%以上70質量%以下がより好ましく、45質量%以上70質量%以下がさらに好ましく、50質量%以上65質量%以下が特に好ましく、55質量%以上65質量%以下が最も好ましい、[4] ~ [11] のいずれか一項に記載の共重合体。

[13] 前記マクロモノマー (A) の質量平均分子量 (M_w) は、10,000以上100,000以下が好ましく、12,000以上80,000以下がより好ましく、15,000以上60,000以下がさらに好ましく、20,000以上40,000以下が特に好ましい、[4] ~ [12] のいずれか一項に記載の共重合体。

[14] 前記モノマー (B) に由来する構造単位に含まれる前記アクリレート (B1) の構造単位の含有割合は、前記モノマー (B) の総質量100質量%に対して、70質量%以上100質量%以下が好ましく、79質量%以上95質量%以下がより好ましく、81質量%以上90質量%以下がさらに好ましい、[6] に記載の共重合体。

[15] 前記モノマー (B) に由来する構造単位に含まれる前記芳香族ビニル (B2) の構造単位の含有割合は、前記モノマー (B) の総質量100質量%に対して、10~30質量%が好ましく、13~21質量%がより好ましく、15~19質量%がさらに好ましい、[6] 又は [14] に記載の共重合体。

[16] 前記マクロモノマー (A) 単位の含有割合 (A、単位：質量%) と前記コモノマー (B) に由来する構造単位の含有割合 (B、単位：質量%) は、 $A : B = 35 : 65 \sim 25$ が好ましく、 $A : B = 40 : 60 \sim 70 : 30$ がより好ましく、 $A : B = 45 : 55 \sim 70 : 30$ 質量% がさらに好ましく、 $A : B = 50 : 50 \sim 65 : 35$ が特に好ましく、 $A : B = 55 : 45 \sim 65 : 35$ 質量% が最も好ましい、[6]、[14] 又は [15] に記載の共重合体の製造方法。

[17] 前記アクリレート (B1) が、2-エチルヘキシルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、エチルアクリレート、及び2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる群から選択される少なくとも1種である、[1] ~ [16] のいずれか一項に記載の共重合体。

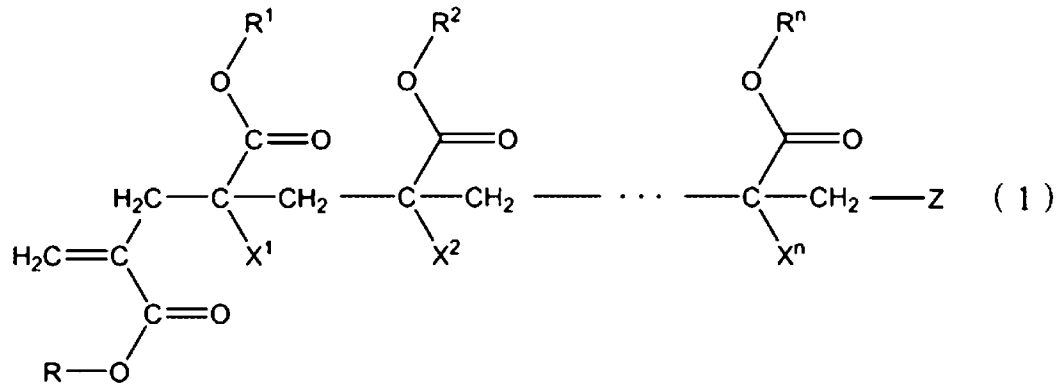
[18] 前記芳香族ビニル (B2) が、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン及び*p-t*-ブチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン、及びジビニルベンゼンからなる群から選択される少なくとも1種である、[1] ~ [17] のいずれか一項に記載の共重合体。

[0020] [19] 重合性組成物 (X) と重合開始剤を含む混合物を重合反応させる工程を含む、共重合体の製造方法であって、

前記重合性組成物 (X) が下記一般式 (1) で表されるマクロモノマー (A) と、マクロモノマー (A) と共重合可能なコモノマー (B) からなり、前記コモノマー (B) が、アクリレート (B1) と、芳香族ビニル (B2) を含む、共重合体の製造方法。

[0021]

[化3]



[0022] [式(1)中、R及びR¹~Rⁿは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を示す。X¹~Xⁿは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。Zは、末端基を示す。nは、2~10,000の自然数を示す。]

[20] 前記マクロモノマー(A)が、前記マクロモノマー(A)の総質量100質量%に対して、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位を80質量%以上含む、[19]に記載の共重合体の製造方法。

[21] 前記マクロモノマー(A)の、質量平均分子量(Mw)が、10,000以上100,000以下である、[19]又は[20]に記載の共重合体の製造方法。

[22] 前記アクリレート(B1)が、前記アクリレート(B1)の単体重合体のガラス転移温度(T_g)が0℃未満である、[19]~[21]のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

[23] 前記マクロモノマー(A)を懸濁重合で製造する工程と、前記共重合体を懸濁重合で製造する工程を、同一反応容器内で行うことを特徴とする、[19]~[22]のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

[24] 重合性組成物(X)に含まれる前記マクロモノマー(A)の含有割合(A、単位：質量%)と前記モノマー(B)の含有割合(B、単位：質量%)は、A:B=35:65~:25が好ましく、A:B=40:60~70:30がより好ましく、A:B=45:55~70:30質量%がさら

に好ましく、 $A : B = 50 : 50 \sim 65 : 35$ が特に好ましく、 $A : B = 55 : 45 \sim 65 : 35$ 質量%が最も好ましい、[19]～[23]のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

[25] さらに、シラップ調製工程、

ラジカル重合開始剤溶解工程、及び

水系溶液の調製工程を含む、[19]～[24]のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

[26] 前記モノマー (B) に含まれる前記アクリレート (B1) の含有割合は、前記モノマー (B) の総質量100質量%に対して、70質量%以上100質量%以下が好ましく、79質量%以上95質量%以下がより好ましく、81質量%以上90質量%以下がさらに好ましい、[19]～[25]のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

[27] 前記アクリレート (B1) が、2-エチルヘキシルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、エチルアクリレート、及び2-ヒドロキシエチルアクリレートからなる群から選択される少なくとも1種である、[19]～[26]のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

[28] 前記モノマー (B) に含まれる前記芳香族ビニル (B2) の含有割合は、前記モノマー (B) の総質量100質量%に対して、10～30質量%が好ましく、13～21質量%がより好ましく、15～19質量%がさらに好ましい、[19]～[27]に記載の共重合体の製造方法。

[29] 前記芳香族ビニル (B2) が、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン及び*p*-*t*-ブチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン、及びジビニルベンゼンからなる群から選択される少なくとも1種である、[19]～[28]のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

[0023] [30] (メタ) アクリル系重合体 (M) と、[1]～[18]のいずれか

一項に記載の共重合体を含有する樹脂組成物であって、前記（メタ）アクリル系重合体（M）が、前記（メタ）アクリル系重合体（M）の総重量100質量%に対して、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位を80質量%以上含む、樹脂組成物。

[31] 前記樹脂組成物の総質量100質量%に対して、前記（メタ）アクリル系重合体（M）を10質量%以上99質量%以下、前記共重合体を1質量%以上90質量%以下含有する、[30]に記載の樹脂組成物。

[32] 前記樹脂組成物が、射出成形又は押出し成形に用いられる成形材料である、[30]又は[31]に記載の樹脂組成物。

[33] 前記樹脂組成物が、押出フィルム成形に用いられる成形材料である、[30]～[32]のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[34] 前記（メタ）アクリル系重合体（M）の含有割合は、前記樹脂組成物の総質量100質量%に対して、10～99質量%が好ましく、20～98質量%以下がより好ましく、50～90%がさらに好ましい、[30]～[33]のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[35] 前記共重合体の含有割合は、前記樹脂組成物の総質量100質量%に対して、1～90質量%が好ましく、2～80質量%がより好ましく、10～50質量%がさらに好ましい、[30]～[34]のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[36] 前記（メタ）アクリル系重合体（M）の質量平均分子量（Mw）は、30,000以上1,000,000以下が好ましく、50,000以上500,000以下がより好ましく、80,000以上200,000以下がさらに好ましい、[30]～[35]のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[37] （メタ）アクリル系重合体（M）：共重合体で表される質量比は、40：60～90：20が好ましく、50：50～80：20がより好ましく、60：40～75：25がさらに好ましい、[30]～[36]のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[0024] [38] [30] ~ [37] のいずれか一項に記載の樹脂組成物を射出成形又は押し出し成形してなる成形体。

[0025] [39] [30] ~ [37] のいずれか一項に記載の樹脂組成物を押し出し成形してなる、フィルム状成形体。

発明の効果

[0026] 本発明の樹脂組成物は、本発明の共重合体を構成成分として含有するので、熔融成形性に優れている。

さらに、本発明の成形体は、前記樹脂組成物を成形してなるので、耐衝撃性および広い使用温度域での透明性に優れている。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について、詳細に説明するが、本発明は以下の記載に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形して実施できる。

本発明において「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」から選ばれる少なくとも1種を意味する。また、(メタ)アクリレートは、メタクリレート又はアクリレートを示す。

本発明において、「単量体」は未重合の化合物を意味し、「繰り返し単位」及び「構造単位」は単量体が重合することによって形成された前記単量体に由来する重合体を構成する構成単位を意味する。また、重合体を構成する構成単位のことを「~単量体単位」という。「繰り返し単位」又は「構造単位」は、重合反応によって直接形成された単位であってもよく、ポリマーを処理することによって前記単位の一部が別の構造に変換されたものであってもよい。

本発明において、「質量%」は全体量100質量%中に含まれる特定の成分の含有率を示す。

本発明において、特に断らない限り、本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味し、「A~B」は、A以上B以下であることを意味する。

[0028] [共重合体]

本発明の共重合体の第一の実施形態は、質量平均分子量 (M_w) が、240,000以上3,500,000以下であり、アクリレート (B1) に由来する構造単位と、芳香族ビニル (B2) に由来する構造単位を含み、分岐構造を有する、共重合体 (1) である。

[0029] 本発明の共重合体 (1) の質量平均分子量 (M_w) の下限は、前記共重合体 (1) と、後述する (メタ) アクリル系重合体 (M) とを混合した樹脂組成物 (以下、「得られた樹脂組成物」又は単に「樹脂組成物」という。) を成形してなる成形体 (以下、「得られた成形体」又は単に「成形体」という。) の耐衝撃性が良好となることから、240,000以上である。300,000以上が好ましく、600,000以上がより好ましい。一方、本発明の共重合体 (1) の M_w の上限は、樹脂組成物としての取扱い性が良好となることから、3,500,000以下である。3,000,000以下が好ましく、2,000,000以下がより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。

或いは又、本発明の共重合体 (1) の M_w は、240,000以上3,500,000以下であり、300,000以上3,000,000以下が好ましく、600,000以上2,000,000以下がより好ましい。

[0030] なお、本発明において、前記共重合体 (1) 及び後述する共重合体 (2) の質量平均分子量 (M_w) は、前記共重合体の相対分子量として求めた質量平均分子量であり、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を使用して求められる。相対分子量を求める際に使用する検量線は、既知のピーク分子量を有する標準ポリマーを使用して作成する。標準ポリマーは、測定するポリマーの性状に近い種類を用いることが好ましく、共重合体の測定を行う際は、ピーク分子量が既知のポリメチルメタクリレート5~10種を用いて検量線を作成することが好ましい。検出器としては、示差屈折率計 (RI) を用いることが好ましい。

[0031] さらに、本発明の共重合体 (1) は、前記アクリレート (B1) に由来す

る構造単位と、前記芳香族ビニル（B 2）に由来する構造単位を含むことで、得られた成形体の耐衝撃性をさらに優れたものにできる。なお、前記アクリレート（B 1）及び前記芳香族ビニル（B 2）の詳細については、後述する。

[0032] さらに、本発明の共重合体（1）は、分子内に分岐構造を有することで、得られた成形体の耐衝撃性をさらに優れたものにできる。

[0033] 前記共重合体（1）における分岐構造とは、例えば山田らの報文（Prog. Polym. Sci. 31（2006）p835-877）に記載されているように、マクロモノマー（A）とモノマーとが共重合するときの反応機構に従い、マクロモノマー（A）の末端二重結合基が、アクリレート（B 1）又は芳香族ビニル（B 2）と共重合反応することにより、得られた共重合体中に形成されたものである。

すなわち、マクロモノマー（A）の末端二重結合基に、アクリレート（B 1）又は芳香族ビニル（B 2）を反応させることで、主鎖（主鎖構造）中に分岐鎖（分岐構造）に繋がる三叉分岐点を有する、本発明の共重合体（1）を得ることができる。また、本発明の共重合体（1）においては、マクロモノマー（A）に由来して分岐構造が生成され、マクロモノマーに反応させるアクリレート（B 1）又は芳香族ビニル（B 2）に由来して主鎖が構成されることになる。

前記共重合体（1）において、アクリレート（B 1）由来の構造単位及び芳香族ビニル（B 2）由来の構造単位は、主鎖に含まれていてもよいし、分岐鎖に含まれていてもよいし、主鎖及び分岐鎖の両方に含まれていてもよい。

[0034] さらに、本発明の共重合体（1）において、前記分岐構造中には、前記アクリレート（B 1）に由来する構造単位と、前記芳香族ビニル（B 2）に由来する構造単位が含まれることができる。前記アクリレート（B 1）に由来する構造単位と、前記芳香族ビニル（B 2）に由来する構造単位が、前記分岐構造中に含まれることで、得られた成形体の耐衝撃性および広い使用温度

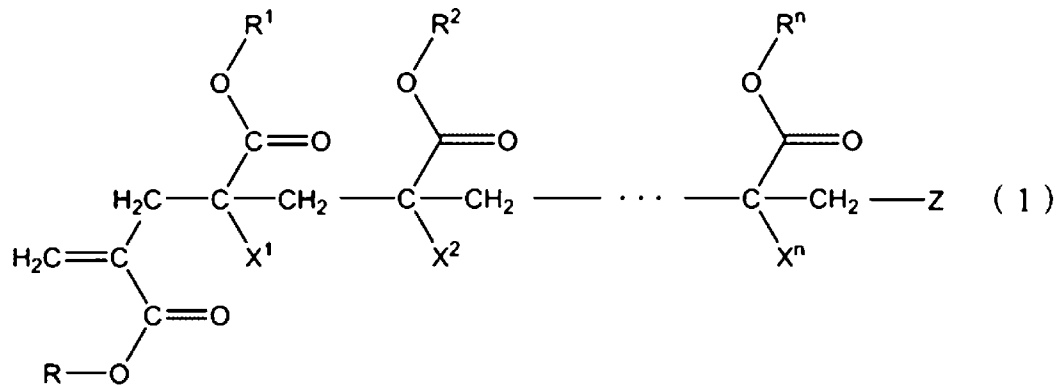
域での透明性をさらに優れたものにできる。

[0035] さらに、本発明の共重合体（１）において、得られた成形体の耐衝撃性および広い使用温度域での透明性をさらに優れたものにできることから、前記三叉分岐点に結合している３つ構造単位の内、少なくとも１つの構造単位が、アクリレート（Ｂ１）に由来する構造単位又は芳香族ビニル（Ｂ２）に由来する構造単位であることが好ましい。前記３つ構造単位の内、２つの構造単位が、アクリレート（Ｂ１）に由来する構造単位又は芳香族ビニル（Ｂ２）に由来する構造単位であることがより好ましく、前記３つの構造単位の全てがアクリレート（Ｂ１）に由来する構造単位又は芳香族ビニル（Ｂ２）に由来する構造単位であることがさらに好ましい。

[0036] さらに、本発明の共重合体（１）において、前記三叉分岐点が、メタクリレートに由来する構造単位から形成されることが好ましい。

[0037] 本発明の共重合体（１）は、下記一般式（１）で表されるマクロモノマー（Ａ）に由来する構造単位を含むことができる。

[0038] [化4]



[0039] [式（１）中、R及びR¹～Rⁿは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を示す。X¹～Xⁿは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。Zは、末端基を示す。nは、2～10,000の自然数を示す。]

[0040] 本発明の共重合体（１）が前記一般式（１）で表されるマクロモノマー（Ａ）単位を含むことで、得られた成形体の耐衝撃性と透明性をより優れたも

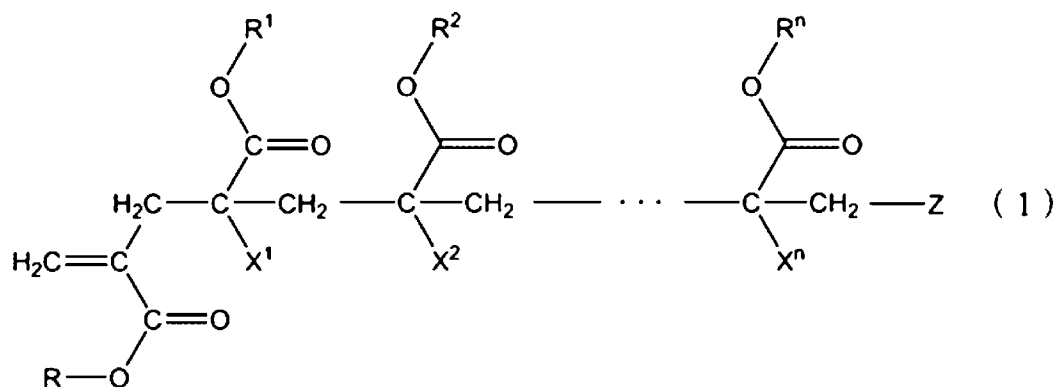
のできる。なお、前記マクロモノマー（A）の詳細については、後述する。

[0041] また、本発明の共重合体（1）が前記一般式（1）で表されるマクロモノマー（A）に由来する構造単位を含む場合、本発明の共重合体（1）は、前記共重合体（1）の製造時における未反応のマクロモノマー（A）や、前記アクリレート（B1）単位のみからなるポリマー、又は前記芳香族ビニル（B2）単位のみからなるポリマーを含んでもよい。

[0042] 本発明の共重合体（1）は、前記マクロモノマー（A）、前記アクリレート（B1）及び前記芳香族ビニル（B2）を含む、後述する重合性組成物（X）を重合して得ることができる。

[0043] 本発明の共重合体の第二の実施形態は、下記一般式（1）で表される、後述するマクロモノマー（A）に由来する構造単位（以下、「マクロモノマー（A）単位」という。）と、前記マクロモノマー（A）と共重合可能な、後述するコモノマー（B）に由来する構造単位（以下、「コモノマー（B）単位」という。）を含む共重合体（2）である。

[0044] [化5]



[0045] [式（1）中、R及びR¹～Rⁿは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を示す。X¹～Xⁿは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。Zは、末端基を示す。nは、2～10,000の自然数を示す。]

[0046] 本発明の共重合体（2）が前記マクロモノマー（A）単位を含むことで、

得られた成形体の耐衝撃性と透明性をより優れたものにできる。なお、前記マクロモノマー（A）の詳細については、後述する。

[0047] さらに、本発明の共重合体（2）が前記モノマー（B）単位を含むことで、得られた成形体の耐衝撃性をさらに優れたものにできる。なお、前記モノマー（B）の詳細については、後述する。

[0048] また、本発明の共重合体（2）は、前記共重合体（2）の製造時における未反応のマクロモノマー（A）や、モノマー（B）単位のみからなるポリマーを含んでもよい。

[0049] 本発明の共重合体（2）は、前記マクロモノマー（A）と、前記モノマー（B）とを含む、後述する重合性組成物（X）を重合して得ることができる。

[0050] 本発明の共重合体（2）の質量平均分子量（M_w）の下限は、前記共重合体（2）と、後述する（メタ）アクリル系重合体（M）とを混合した樹脂組成物（以下、「得られた樹脂組成物」又は単に「樹脂組成物」という。）を成形してなる成形体（以下、「得られた成形体」又は単に「成形体」という。）の耐衝撃性が良好となることから、240,000以上である。300,000以上が好ましく、600,000以上がより好ましい。一方、本発明の共重合体（2）のM_wの上限は、樹脂組成物としての取扱い性が良好となることから、3,500,000以下である。3,000,000以下が好ましく、2,000,000以下がより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。

或いは又、本発明の共重合（2）体のM_wは、240,000以上3,500,000以下であり、300,000以上3,000,000以下が好ましく、600,000以上2,000,000以下がより好ましい。

[0051] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、後述する（メタ）アクリル系重合体（M）と、本発明の共重合体（1）又は共重合体（2）「以下、単に「共重合体」という。」を含有する樹脂組成物である。

[0052] さらに、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、後述するその他の成分（Q）を含有することができる。

[0053] 前記樹脂組成物に含まれる前記（メタ）アクリル系重合体（M）の含有割合は、前記樹脂組成物の総質量100質量%に対して、10～99質量%が好ましく、20～98質量%以下がより好ましく、50～90%がさらに好ましい。

前記樹脂組成物に含まれる前記（メタ）アクリル系重合体（M）の含有割合の下限が10質量%以上であれば、前記樹脂組成物を成形してなる成形体が、アクリル樹脂が有する、透明性や耐候性、高い弾性率、表面硬度等の特性が良好となる。前記（メタ）アクリル系重合体（M）の含有割合の上限が99質量%以下であれば、前記樹脂組成物の溶融成形性が良好となり、さらに、樹脂組成物を成形してなる成形体の、耐衝撃性および広い使用温度域での透明性等の特性が良好となる。

[0054] 前記樹脂組成物に含まれる前記共重合体の含有割合は、前記樹脂組成物の総質量100質量%に対して、1～90質量%が好ましく、2～80質量%がより好ましく、10～50質量%がさらに好ましい。

前記樹脂組成物に含まれる前記共重合体の含有割合の下限が、1質量%以上であれば、前記樹脂組成物の溶融成形性が良好となり、さらに、樹脂組成物を成形してなる成形体の、耐衝撃性および広い使用温度域での透明性等の特性が良好となる。前記共重合体の含有割合の上限が、90質量%以下であれば、前記樹脂組成物を成形してなる成形体が、アクリル樹脂が本来有する、透明性や耐候性、高い弾性率、表面硬度等の特性を良好に維持できる。

前記共重合体の含有割合は、成形体に必要とされる弾性率や耐衝撃性によって、適宜最適化することができる。

（メタ）アクリル系重合体（M）：共重合体で表される質量比は、10：90～99：1が好ましく、20：80～98：2がより好ましく、50：50～90：10がさらに好ましい。

[0055] さらに、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、後述するその他の成分（

Q) を本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。

その他の成分 (Q) の含有割合は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、特に制限されるものではない。通常は、前記樹脂組成物の総質量 100 質量%に対して、0~20 質量%が好ましく、0.1~5 質量%がより好ましい。

[0056] 本発明の樹脂組成物は、上述した構成を有するので、温度 230℃、荷重 37.3 N の MFR (メルトフローレート) が、(メタ) アクリル系重合体 (M) 単独の時よりも大きく、2.0 g / 10 min を超えるという優れた流動性を有しており、溶融成形性に優れている。その結果、薄厚の成形体や複雑な形状を有する成形体を製造するための成形材料として好適である。

その結果、本発明の樹脂組成物は、射出成形、押出し成形、圧縮成形、中空成形等の公知の溶融成形に用いられる成形材料として好適である。特に、本発明の樹脂組成物は、射出成形又は押出し成形に用いられる成形材料として好適である。さらに、フィルム状成形体の押出し成形に用いられる成形材料として好適である。

[0057] [樹脂組成物の製造方法]

本発明の樹脂組成物は、前記 (メタ) アクリル系重合体 (M) 及び前記共重合体、さらに必要に応じて加えられるその他の成分 (Q) を、ヘンシェルミキサー、ブレンダー等の公知の物理的混合方法及び押出機等の公知の溶融混合法により混練して樹脂組成物を得る方法で得ることができる。

得られた樹脂組成物をペレットの形態で得ることにより、その後、溶融成形して、成形体を得るときの作業性が良好となる。

このような樹脂組成物は、例えば、上述した本発明の共重合体を、前記 (メタ) アクリル系重合体 (M) と混合することにより製造できる。

[0058] [(メタ) アクリル系重合体 (M)]

(メタ) アクリル系重合体 (M) は、本発明の樹脂組成物の構成成分の一つである。

前記 (メタ) アクリル系重合体 (M) は、前記 (メタ) アクリル系重合体

(M) の総質量 100 質量%に対して、MMA 単位（以下、メチルメタクリレートと略記する場合がある）を 80 質量%以上含む。

(メタ) アクリル系重合体 (M) の MMA 単位の含有割合の下限が、前記 (メタ) アクリル系重合体 (M) の総質量 100 質量%に対して、80 質量%以上であれば、(メタ) アクリル系重合体が有する耐熱性、硬度、耐擦傷性、耐候性、透明性、加工性を良好に維持できる。一方、MMA 単位の含有割合の上限は特に限定されるものではなく、MMA の単独重合体 (MMA 単位の含有割合が 100 質量%) であっても良い。

[0059] (メタ) アクリル系重合体 (M) は、MMA 単位の他に、種々の目的で、MMA と共重合可能な他のモノマーに由来する繰り返し単位（以下、「モノマー単位」という。）を、含むことができる。

(メタ) アクリル系重合体 (M) が、前記モノマー単位として、上述したアクリレート単位を含むことにより、高温条件下に曝されたときの (メタ) アクリル系重合体 (M) の解重合が抑制されるので、耐熱分解性を向上できる。

[0060] また、前記モノマー単位の種類や含有割合を調整することで、(メタ) アクリル系重合体 (M) のガラス転移温度 (T_g) 加工性、耐熱性、屈折率、耐候性、離型性、及び耐熱分解性等の機能を制御できる。

[0061] (メタ) アクリル系重合体 (M) の前記モノマー単位の含有割合の上限は、(メタ) アクリル系重合体が有する耐熱性、硬度、耐擦傷性、耐候性、透明性、加工性等の性能を良好に維持できることから、前記 (メタ) アクリル系重合体 (M) の総質量 100 質量%に対して、20 質量%以下が好ましい。一方、前記モノマー単位の含有割合の下限は特に限定されるものではなく、前記モノマー単位を含有しない、即ち MMA の単独重合体であっても良い。

[0062] (メタ) アクリル系重合体 (M) のモノマー単位を形成するモノマーとしては、例えば、以下の a) ~ i) が挙げられる。

a) メチルアクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-ラウリル(メタ)アクリレート、*n*-ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の、メチルメタクリレート以外の(メタ)アクリレートエステル単量体。

b) 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート単量体。

c) (メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルコハク酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル等のカルボキシル基含有ビニル系単量体。

d) 無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有ビニル系単量体。

e) グリジシル(メタ)アクリレート、グリジシル α -エチルアクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有ビニル系単量体。

f) ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等のアミノ基含有 (メタ) アクリレート系のビニル系単量体。

g) (メタ) アクリルアミド、N-*t*-ブチル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等のアミド基を含有するビニル系単量体。

h) スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ) アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系単量体

i) ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、N, N'-メチレンビス (メタ) アクリルアミド等の多官能性のビニル系単量体。

[0063] これらは単独で使用又は2種以上を併用して使用することができる

これらの中で、モノマーの入手のし易さの点で、メチルアクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレートが好ましく、メチルアクリレートがより好ましい。

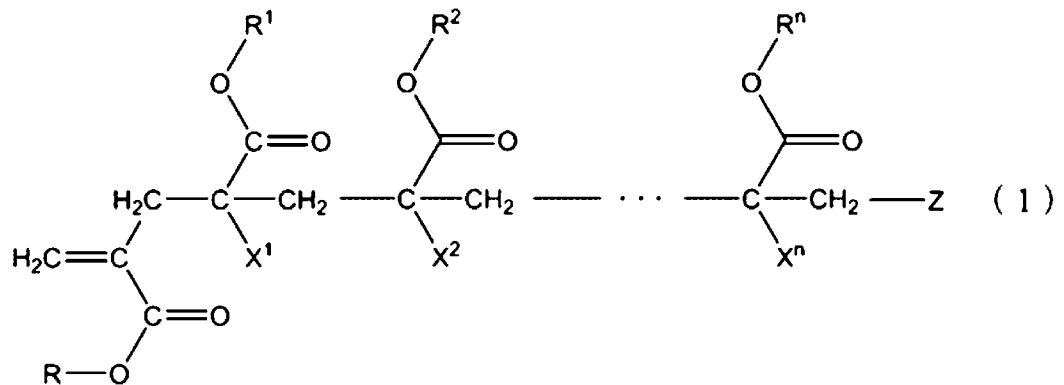
[0064] 本発明における (メタ) アクリル系重合体 (M) の質量平均分子量 (M_w) は、特に限定されるものではなく、30,000以上1,000,000以下が好ましく、50,000以上500,000以下がより好ましく、80,000以上200,000以下がさらに好ましい。前記 (メタ) アクリル系重合体 (M) の M_w の下限が30,000以上であれば (メタ) アクリ

ル系重合体が持つ耐熱性、硬度、耐擦傷性、耐候性、透明性、等の性能が発揮されやすくなる。また、前記（メタ）アクリル系重合体（M）のMwの上限が1,000,000以下であれば、熔融粘度が適正な範囲内となり、熔融混練性や加工性が良好となる。

[0065] [マクロモノマー（A）]

マクロモノマー（A）は、本発明の共重合体を形成する、単量体原料の一つであり、下記一般式（1）で表され、ポリ（メタ）アクリレートセグメントの片末端にラジカル重合可能な不飽和二重結合基を有する。

[0066] [化6]



[0067] （式（1）中、R及びR¹～Rⁿは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基である。X¹～Xⁿは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。Zは、末端基である。nは、2～10,000の自然数である。）

[0068] 本発明の共重合体が、前記マクロモノマー（A）単位を含むことにより、本発明の樹脂組成物を製造するとき、前記共重合体と前記（メタ）アクリル系重合体（M）との相溶性が良好となる。その結果、得られた成形体の耐衝撃性と透明性は優れたものになる。前記マクロモノマー（A）と（メタ）アクリル系重合体（M）のそれぞれを構成する単量体単位の種類及び前記の各単量体単位の組成比を似たように設計することにより、前記共重合体と（メタ）アクリル系重合体（M）との相溶性を向上できる。

[0069] [式（1）のR及びR¹～Rⁿ]

前記一般式（１）において、R及びR¹～Rⁿのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基は、置換基を有することができる。

[0070] R及びR¹～Rⁿのアルキル基としては、例えば、炭素数1～20の分岐又は直鎖アルキル基が挙げられる。具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、及びイコシル基が挙げられる。これらの中で、入手しやすさから、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、及びオクチル基が好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、及びt-ブチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0071] R及びR¹～Rⁿのシクロアルキル基としては、例えば、炭素数3～20のシクロアルキル基が挙げられる。具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、t-ブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基、アダマンチル基、等が挙げられる。入手しやすさから、シクロプロピル基、シクロブチル基、及びアダマンチル基が好ましい。

[0072] R及びR¹～Rⁿのアリール基としては、例えば、炭素数6～18のアリール基が挙げられる。具体例としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0073] R及びR¹～Rⁿの複素環基としては、例えば、炭素数5～18の複素環基が挙げられる。具体例としては、例えば、 γ -ラクトン基、 ϵ -カプロラクトン基、モルフォリン基、等が挙げられる。複素環に含まれるヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

[0074] R又はR¹～Rⁿの置換基としては、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（-COOR'）、カルバ

モイル基 ($-\text{CONR}'\text{R}''$)、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基 ($-\text{NR}'\text{R}''$)、ハロゲン原子、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基 ($-\text{OR}'$)、及び親水性もしくはイオン性を示す基からなる群から選択される基又は原子が挙げられる。なお、 R' 又は R'' の例としては、それぞれ独立して、 R と同様の基 (ただし複素環基を除く。) が挙げられる。

[0075] R 又は $\text{R}^1 \sim \text{R}^n$ の置換基としてのアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基が挙げられる。

R 又は $\text{R}^1 \sim \text{R}^n$ の置換基としてのカルバモイル基としては、例えば、 N -メチルカルバモイル基及び N 、 N -ジメチルカルバモイル基が挙げられる。

R 又は $\text{R}^1 \sim \text{R}^n$ の置換基としてのアミド基としては、例えば、ジメチルアミド基が挙げられる。

R 又は $\text{R}^1 \sim \text{R}^n$ の置換基としてのハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

R 又は $\text{R}^1 \sim \text{R}^n$ の置換基としてのアルコキシ基としては、例えば、炭素数 1~12 のアルコキシ基が挙げられる。具体例としては、メトキシ基が挙げられる。

R 又は $\text{R}^1 \sim \text{R}^n$ の置換基としての親水性又はイオン性を示す基としては、例えば、カルボキシ基のアルカリ塩又はスルホキシル基のアルカリ塩、ポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基等のポリ (アルキレンオキシド) 基及び四級アンモニウム塩基等のカチオン性置換基が挙げられる。

[0076] R 及び $\text{R}^1 \sim \text{R}^n$ は、アルキル基及びシクロアルキル基から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、アルキル基がより好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基又は i -プロピル基が好ましく、入手のしやすさの観点から、メチル基がより好ましい。

[0077] [式 (1) の $\text{X}^1 \sim \text{X}^n$]

前記一般式 (1) において、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^n$ は、マクロモノマー (A) の合成し易さの観点から、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^n$ の総モル数 100 mol% に対して、80 mol

1%以上がメチル基であることが好ましい。

[0078] [式(1)のZ]

前記一般式(1)において、Zは、マクロモノマー(A)の末端基である。マクロモノマー(A)の末端基としては、例えば、公知のラジカル重合で得られるポリマーの末端基と同様に、水素原子及びラジカル重合開始剤に由来する基が挙げられる。

[0079] 前記マクロモノマー(A)に含まれるMMA単位の含有割合の下限は、特に限定されるものではなく、前記マクロモノマー(A)の総質量100質量%に対して、80質量%以上であれば、前記樹脂組成物を成形してなる成形体(以下、「得られた成形体」又は単に「成形体」という。)の耐衝撃性と透明性は良好となる。MMA単位の含有割合の下限は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。一方、MMA単位の含有割合の上限は特に限定されるものではなく、MMA単位100質量%であっても良いし、或いは又、前記マクロモノマー(A)の総質量100質量%に対して、99質量%以下とすることもできる。

[0080] 本発明の共重合体に含まれる前記マクロモノマー(A)単位の含有割合の下限は、特に限定されるものではなく、前記共重合体の取扱い性が良好となることから、前記共重合体の総質量100質量%に対して、35質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、45質量%以上がさらに好ましく、50質量%以上が特に好ましく、55質量%以上が最も好ましい。一方、前記マクロモノマー(A)単位の含有割合の上限は、特に限定されるものではなく、前記共重合体の使用量が抑えられ、少ない添加量で改質効果が得られることから、前記共重合体の総質量100質量%に対して、75質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、65質量%以下がさらに好ましく、い。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。

或いは又、本発明の共重合体に含まれる前記マクロモノマー(A)単位の含有割合は、前記共重合体の総質量100質量%に対して、35質量%以上75質量%以下とすることができる。40質量%以上70質量%以下がより

好ましく、45質量%以上70質量%以下がさらに好ましく、50質量%以上65質量%以下が特に好ましく、55質量%以上65質量%以下が最も好ましい。

[0081] 本発明の共重合体において、前記マクロモノマー（A）は、前記共重合体の（メタ）アクリル系重合体（M）との相溶性を調整するため、MMA単位以外のメタクリレート由来の繰り返し単位（以下、「メタクリレート単位」という。）を含むことができる。或いは又、本発明の共重合体において、前記マクロモノマー（A）は、前記共重合体の耐熱分解性を向上するため、アクリレート由来の繰り返し単位（以下、「アクリレート単位」という。）を含むことができる。

前記メタクリレート単位及び前記アクリレート単位の詳細については、後述する。

[0082] 前記マクロモノマー（A）に含まれる前記アクリレート単位の含有割合の下限は、前記共重合体の耐熱分解性が良好となることから、前記マクロモノマー（A）の総質量100質量%に対して、0.5質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、4質量%以上がさらに好ましい。一方、前記アクリレート単位の含有割合の上限は、前記樹脂組成物の耐熱分解性を良好に維持できることから、前記マクロモノマー（A）の総質量100質量%に対して、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。

[0083] 前記メタクリレート単位又は前記アクリレート単位を構成する単量体としては、メチルメタクリレートと共重合可能な単量体であれば特に限定されるものではなく、例えば、上述した「（メタ）アクリル系重合体（M）のコモノマー単位を形成するコモノマー」で挙げた単量体と、同様の単量体を使用できる。これらは単独で使用又は2種以上を併用して使用することができる。

上記の中でも、前記メタクリレート単位を構成する単量体としては、 n -ブチルメタクリレート及び2-エチルヘキシルメタクリレートがより好まし

い。

上記の中でも、前記アクリレート単位を構成する単量体としては、入手しやすさの点で、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレートが好ましい。

[0084] 本発明の共重合体と前記（メタ）アクリル系重合体（M）とを混合して、本発明の樹脂組成物を製造するとき、前記共重合体中のマクロモノマー（A）単位からなるポリマー鎖と前記（メタ）アクリル系重合体（M）との絡み合いを生じる程度に、前記ポリマー鎖の分子量を調整することで、得られた成形体の耐衝撃性をより良好できる。

[0085] ここで、ポリメチルメタクリレートの絡み合い点間分子量 M_e は、およそ9,200g/molであることが知られている（Wuらの報文：POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, JUNE 1992, Vol. 32, No. 12 p823）。

よって、前記マクロモノマー（A）の質量平均分子量（ M_w ）の下限は、マクロモノマー（A）単位からなるポリマー鎖と（メタ）アクリル系重合体（M）との絡み合いが生じ、前記共重合体と（メタ）アクリル系重合体（M）が形成するマトリックス相との間の界面強度が向上するので、得られた成形体の耐衝撃性をより優れたものにできることから、10,000以上とすることができる。12,000以上がより好ましく、15,000以上がさらに好ましく、20,000以上が特に好ましい。一方、マクロモノマー（A）の質量平均分子量（ M_w ）の上限は、マクロモノマー（A）とモノマー（B）との共重合性が良好となり、得られた成形体の耐衝撃性を良好に維持できることから、1,000,000以下とすることができる。80,000以下がより好ましく、60,000以下さらに好ましく、40,000以下が特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。

或いは又、前記マクロモノマー（A）の質量平均分子量（ M_w ）は、10,000以上100,000以下とすることができる。12,000以上8

0,000以下がより好ましく、15,000以上60,000以下がさらに好ましく、20,000以上40,000以下が特に好ましい。

なお、本発明において、マクロモノマー（A）の質量平均分子量（M_w）は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を使用し、ポリメチルメタクリレート（PMMA）換算で求めた相対分子量である質量平均分子量を意味する。

[0086] 本発明におけるマクロモノマー（A）は、二種類以上のマクロモノマーの混合物でもよい。その場合、質量平均分子量M_wは、マクロモノマー（A）全体での値として算出する。質量平均分子量M_wが異なる複数種類のマクロモノマー（A）を併用する場合、より低い分子量のマクロモノマー（A）がシラップ粘度低減と共重合体が架橋することを防ぐ役割を担い、より分子量が大きいマクロモノマー（A）が添加剤として使用した時のマトリクス樹脂との相溶性確保などの役割を担う。

[0087] [マクロモノマー（A）の原料モノマー]

本発明におけるマクロモノマー（A）を製造するための原料モノマーとしては、メチルメタクリレートを必須成分として含み、メチルメタクリレートと共重合可能な単量体を、その他の成分として、含む。メチルメタクリレートと共重合可能な単量体としては、例えば、上述した「（メタ）アクリル系重合体（M）のコモノマー単位を形成するコモノマー」で挙げた単量体と、同様の単量体を使用できる。これらは単独で使用又は2種以上を併用して使用することができる

[0088] これらの中で、モノマーの入手のし易さの点で、メチルアクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、及び4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、が好ましく、メチルアクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、及び2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、がより好ましい。

[0089] また、マクロモノマー（A）を製造するための原料モノマーとしては、生成物である本発明の共重合体、前記共重合体を含有する本発明の樹脂組成物、及び、前記樹脂組成物を用いて成形された本発明の成形体が、耐熱分解性に優れる点から、一部にアクリレートを含有することが好ましい。

前記アクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート及び*t*-ブチルアクリレートが挙げられる。これらの中で、入手しやすさの点で、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレートが好ましい。

[0090] [コモノマー（B）]

コモノマー（B）は、本発明の共重合体（2）を形成する、単量体原料の一つであり、本発明におけるマクロモノマー（A）と共重合性を有するモノマーである。

本発明の共重合体が前記コモノマー（B）単位を有することで、得られた成形体の耐衝撃性や、広い使用温度域での透明性が良好となる。

[0091] 本発明におけるコモノマー（B）単位は、後述するアクリレート（B1）に由来する繰返し単位を含む。前記アクリレート（B1）単位を含むことで、得られた成形体の耐衝撃性は良好となる。また、前記アクリレート（B1）単位を含むことで、得られた成形体がフィルム形状である場合には、フィルムに柔軟性が付与され、繰返し折り曲げられたときにフィルムが破断しにくくなる。

[0092] さらに、本発明における前記コモノマー（B）単位は、後述する芳香族ビニル（B2）に由来する繰返し単位（以下、「芳香族ビニル（B2）単位」という。）を含む。芳香族ビニル（B2）単位を含むことにより、前記コモノマー（B）単位を含有するポリマー鎖の屈折率を、前記共重合体と配合する（メタ）アクリル系共重合体（M）の屈折率に合わせることができ、得られた成形体が広い使用温度域で透明性が良好となる。

[0093] さらに、本発明における前記コモノマー（B）は、必要に応じて、後述す

るメタクリレート（B3）に由来する繰り返し単位（以下、「メタクリレート（B3）単位」という。）、又は、後述するその他のモノマー（B4）に由来する繰り返し単位（以下、「その他のモノマー（B4）単位」という。）を含むことができる。

[0094] 前記マクロモノマー（A）と前記コモノマー（B）との共重合反応機構については、山田らの報文（Prog. Polym. Sci. 31（2006）p835-877）等に詳しく記載されている。コモノマー（B）として、二重結合を有し、且つラジカル重合性を有する単量体を、単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

[0095] さらに、前記共重合体中に含まれる、コモノマー（B）単位を含むポリマー鎖は、得られた成形体の耐衝撃性をより優れたものにできることから、ガラス転移温度（Tg）が0℃未満であることが好ましく、-20℃以下であることより好ましく、-30℃以下であることがさらに好ましく、-35℃以下が特に好ましい。

なお、本発明において、前記コモノマー（B）単位を含有するポリマー鎖のTgは、コモノマー（B）として用いる単量体の単独重合体のTgとしてポリマーハンドブック（POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年）等の公知の文献に記載の数値を採用し、Foxの式を用いることで算出できる。或いは又、得られた成形体の動的粘弾性測定を実施し、tan δ の値をTgとして採用することができる。

[0096] 本発明の共重合体に含まれる、コモノマー（B）単位の含有割合（単位：質量%）は、前記共重合体の総質量100質量%に対して、25質量%以上65質量%以下が好ましい。コモノマー（B）の含有割合の下限が25質量%以上であれば、前記共重合体による耐衝撃性改良効果が得られやすくなる。コモノマー（B）の含有割合の下限は、25質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、35質量%以上がさらに好ましい。一方、コモノマー（B）の含有割合の上限が65質量%以下であれば、共重合体を樹脂組成物に配合した際の成形体のヘイズが良好となる。コモノマー（B）の含

有割合の上限は、65質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、55質量%以下がさらに好ましく、50質量%以下が特に好ましく、45質量%以下が最も好ましい。

[0097] コモノマー (B) は、マクロモノマー (A) と共重合可能であれば特に限定されず、必要に応じて各種の重合性単量体を使用できる。具体的には、前記マクロのモノマー (A) との反応性や分岐構造形成、及び屈折率調整の点で、後述するアクリレート (B1) や、後述する芳香族ビニル (B2) を、主に用いることが好ましい。また、必要に応じて後述するメタクリレート (B3) や、後述するその他のモノマー (B4) を用いることができる。

[0098] [アクリレート (B1)]

前記コモノマー (B) は、前記マクロモノマー (A) との共重合性が良好であるアクリレート (B1) を含む。前記コモノマー (B) が前記アクリレート (B1) を含むことで、得られた成形体の耐衝撃性は良好となる。

前記コモノマー (B) に含まれる前記アクリレート (B1) の含有割合の下限は、前記コモノマー (B) の総質量100質量%に対して、70質量%以上が好ましく、79質量%以上がより好ましく、81質量%以上がさらに好ましい。前記アクリレート (B1) の含有割合の下限が70質量%以上であれば、マクロモノマー (A) とコモノマー (B) との反応性を確保し、共重合体が含むブロックポリマーやグラフトポリマーの割合を十分に高めることができる。一方、前記アクリレート (B1) の含有割合が少ないと、マクロモノマー (A) が十分に反応せずに未反応のまま残ってしまったり、本発明の共重合体の分子量が十分に上がらなかったり、本発明の共重合体が得られるまでの反応時間が長くなりすぎたりする場合がある。

前記コモノマー (B) に含まれる前記アクリレート (B1) の含有割合の上限は、特に限定されないが、前記コモノマー (B) の総質量100質量%に対して、100質量%未満が好ましく、95質量%以下がより好ましく、90質量%以下がさらに好ましい。

[0099] また、アクリレート (B1) は、得られた成形体の耐衝撃性をより優れた

ものにできることから、前記アクリレート（B1）の単独重合体のガラス転移温度（ T_g ）が 0°C 未満であることが好ましい。

なお、本発明において、前記アクリレート（B1）単独重合体の T_g は、ポリマーハンドブック（POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年）等の公知の文献に記載の数値を採用し、Foxの式を用いることで算出できる。

[0100] アクリレート（B1）としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-ラウリルアクリレート、*n*-ステアリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等のアクリレート；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリセロールアクリレート等の水酸基含有アクリレート；2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシプロピルコハク酸、等のカルボキシ基含有アクリレート；グリジシルアクリレート、グリジシル α -エチルアクリレート、3,4-エポキシブチルアクリレート等のエポキシ基含有アクリレート；ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等のアミノ基含有アクリレート；エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプ

ロパントリアクリレート、アリルアクリレート、N, N' -メチレンビスアクリルアミド等の多官能性のアクリレートなどが挙げられる。これらは単独で使用又は2種以上を併用して使用することができる。

[0101] 上記の単量体の中でも、単独重合体のT_gが0℃未満であることから、2-エチルヘキシルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。或いは又、マクロモノマー(A)とコモノマー(B)との相溶性が良好となり、得られた成形体の透明性や耐衝撃性を良好にできることから、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレートが好ましい。

[0102] [芳香族ビニル(B2)]

本発明におけるコモノマー(B)は、必須成分として芳香族ビニル(B2)を含む。

[0103] 芳香族ビニル(B2)は、マクロモノマー(A)との共重合反応の進行が極端に遅く、コモノマー(B)として芳香族ビニル(B2)のみを使用することは困難であることが知られていた。詳細な共重合反応機構については、山田らの報文(Prog. Polym. Sci. 31 (2006) p 835-877)等に詳しく記載されている。

[0104] しかし、本発明者らは鋭意検討の結果、アクリレート(B1)と芳香族ビニル(B2)を組み合わせ、重合反応の条件を最適化することで、マクロモノマー(A)との共重合が良好な反応速度で進行することを見出した。また、アクリレート(B1)と芳香族ビニル(B2)との組成比を調整することで、マクロモノマー(A)や(メタ)アクリル系重合体(M)と、コモノマー(B)からなるポリマー鎖との屈折率を一致させることが可能となった。それによって、樹脂組成物からなる成形体は広い使用温度域で透明性が良好となった。

[0105] さらに驚くべきことに、コモノマー(B)の一部に芳香族ビニル(B2)を用いることで、重合性組成物(X)を重合させて共重合体を得る際に、

共重合体が架橋しにくくなるという効果を見出した。従来はマクロモノマー (A) の連鎖移動効果によって共重合体の架橋を防ぐ必要があり、使用するマクロモノマー (A) のモル%を高めるために低分子量のマクロモノマー (A) を使用する必要があった。そこで、芳香族ビニル (B 2) を用いたことで、より高分子量のマクロモノマー (A) を使用することが可能となった。より高分子量のマクロモノマー (A) を用いることで、樹脂組成物を用いた成形体は、広い温度域での透明性がさらに向上することが見出された。

[0106] 前記コモノマー (B) に含まれる前記芳香族ビニル (B 2) の含有割合は、前記コモノマー (B) の総質量 100 質量%に対して、10~30 質量%が好ましく、13~21 質量%がより好ましく、15~19 質量%がさらに好ましい。前記コモノマー (B) に含まれる前記芳香族ビニル (B 1) の含有割合が 10 質量%以上であれば、分子量が大きいマクロモノマー (A) を用いることが可能となり、樹脂組成物を用いた成形体が、広い温度域で良好な透明性を発揮できる。前記コモノマー (B) に含まれる前記芳香族ビニル (B 1) の含有割合が 30 質量%以下であれば、重合性組成物 (X) の重合反応速度が十分速くなる。

[0107] 芳香族ビニル (B 2) としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン及び *p*-*t*-ブチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。これらの中でも、実用物性及び生産性の観点から、スチレンが好ましい。これらは単独で使用又は 2 種以上を併用して使用することができる。

[0108] [メタクリレート (B 3)]

本発明のコモノマー (B) は、必要に応じて、前記マクロモノマー (A) 及び前記芳香族ビニル (B 2) との共重合性が良好であるメタクリレート (B 3) を含むことができる。

前記メタクリレート (B 3) としては、例えば、メチルメタクリレート、

エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*i*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-ラウリルメタクリレート、*n*-ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート等のメタクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールメタクリレート等の水酸基含有メタクリレート；2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシプロピルコハク酸、等のカルボキシ基含有メタクリレート；グリジシルメタクリレート、3, 4-エポキシブチルメタクリレート等のエポキシ基含有メタクリレート；ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基含有メタクリレート；エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート、等の多官能メタクリレート；などが挙げられる。これらは、1種以上を適宜選択して使用することができる。

メタクリレート (B3) は、マクロモノマー (A) とコモノマー (B) との共重合反応を抑制し、分岐体生成を妨げることから、使用量は少ない方が好ましい。コモノマー (B) の合計100質量%に対して、メタクリレート

(B3)の含有量は20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましく、用いなくても良い。

[0109] [その他のモノマー (B4)]

本発明のコモノマー (B) は、必要に応じて、前記マクロモノマー (A) 及び前記芳香族ビニル (B2) との共重合性が良好であるその他のモノマー (B4) を含むことができる。

その他のモノマー (B4) としては、例えば、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル等のカルボキシ基含有ビニル系単量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有ビニル系単量体；(メタ) アクリルアミド、N-*t*-ブチル(メタ) アクリルアミド、N-メチロール(メタ) アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等のアミド基を含有するビニル系単量体；(メタ) アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系単量体；などが挙げられる。これらは、1種以上を適宜選択して使用することができる。コモノマー (B) の合計100質量%に対して、その他のモノマー (B4) の含有量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましく、用いなくても良い。

[0110] [マクロモノマー (A) の製造方法]

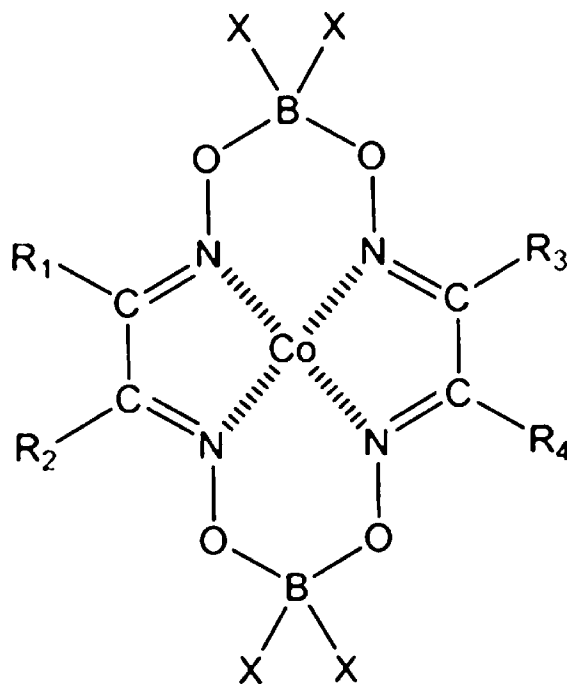
本発明におけるマクロモノマー (A) は、公知の方法で製造できる。マクロモノマー (A) の製造方法としては、例えば、コバルト連鎖移動剤を用いて製造する方法(米国特許4680352号明細書)、 α -ブロモメチルスチレン等の α 置換不飽和化合物を連鎖移動剤として用いる方法(国際公開88/04304号)、重合性基を化学的に結合させる方法(特開昭60-133007号広報、米国特許5147952号明細書)及び熱分解による方法(特開平11-240854号広報)等が挙げられる。これらの中で、製造工程数が少なく、連鎖移動定数が高い触媒を使用する点で、コバルト連

鎖移動剤を用いて製造する方法が好ましい。

[0111] コバルト連鎖移動剤を用いてマクロモノマー（A）を製造する方法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法及び、懸濁重合法、乳化重合法等の水系分散重合法が挙げられる。これらの中で、マクロモノマー（A）の回収工程の簡略化の点から水系分散重合法が好ましく、懸濁重合法が特に好ましい。また、溶液重合法であれば、マクロモノマー（A）を回収せずにそのままモノマー（B）及び熱重合開始剤を追添加して本発明の共重合体を共重合反応によって得ることも可能である。

[0112] 本発明において使用されるコバルト連鎖移動剤としては、下記一般式（2）に示されるコバルト連鎖移動剤が使用でき、例えば、特許第3587530号広報、特開平6-23209号広報、特開平7-35411号広報、米国特許第45269945号明細書、同第4694054号明細書、同第4834326号明細書、同第4886861号明細書、同第5324879号明細書、国際公開第95/17435号、特表平9-510499号広報等に記載されているものを使用することができる。

[0113] [化7]



(2)

[0114] [式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基； X は、それぞれ独立して、 F 原子、 Cl 原子、 Br 原子、 OH 基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基及びアリール基である。]

[0115] [共重合体の製造方法]

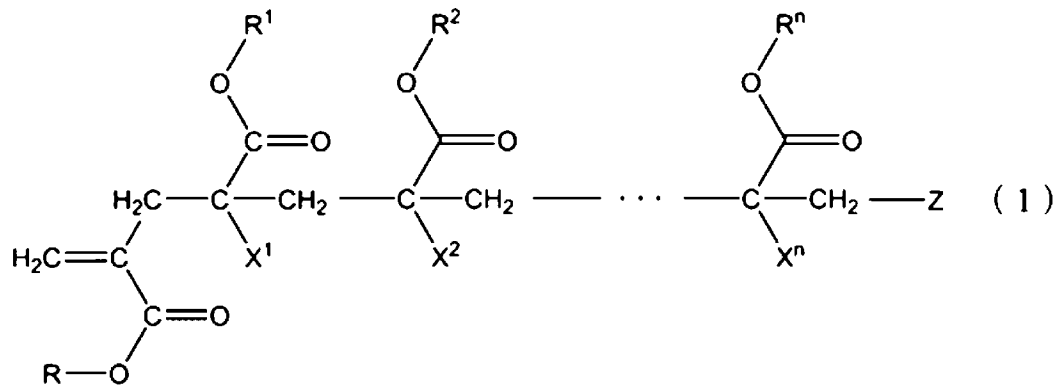
本発明の共重合体の製造方法は、後述する重合性組成物(X)及び重合開始剤を含む重合性混合物を重合反応させる工程を含む。

前記重合性組成物(X)は、下記一般式(1)で表されるマクロモノマー(A)、及びマクロモノマー(A)と共重合可能なコモノマー(B)を含有する。

前記コモノマー(B)は、アクリレート(B1)と芳香族ビニル(B2)を含有する。

また、前記コモノマー(B)は、必要に応じてメタクリレート(B3)やその他のモノマー(B4)を含有することができる。

[0116] [化8]



[0117] [式(1)中、 R 及び $R^1 \sim R^n$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を示す。 $X^1 \sim X^n$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。 Z は、末端基を示す。 n は、2~10,000の自然数を示す。]

[0118] 本発明の共重合体の製造方法において、前記重合反応は、ラジカル重合法を用いて行うことが好ましい。ラジカル重合法としては、例えば、塊状重合法

及びキャスト重合等のバルク重合法、又は、溶液重合法、並びに、懸濁重合法及び乳化重合法等の水系分散重合法が挙げられる。

前記共重合体の回収工程を簡略化できることから、懸濁重合法及び乳化重合法等の水系分散重合法が好ましく、さらに得られた重合体粒子の取扱い性が良好な点から懸濁重合法がより好ましい。

懸濁重合法では、前記共重合体が平均粒子径 $5 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ 程度の球状粒子として得られる。得られる球状粒子は取扱い性が良好であり、押出・成形等の加工作業に用いる時に、粉塵飛散の懸念が少なく、樹脂組成物として好適である。さらに、懸濁重合方法で得られた樹脂組成物の成形性が良好となることから好ましい。その理由は定かではないが、乳化重合で生成する微量の異常重合体や残存する乳化剤等が異物や増粘の原因となり、その結果、乳化重合法よりも懸濁重合法の方が優れると推察される。

懸濁重合法の詳細については後述する。

[0119] 或いは又、本発明の製造方法において、前記重合反応は、塊状重合法又はキャスト重合法等のバルク重合法を用いて行われ、前記重合性混合物を加熱して重合する工程を含むことができる。

また、溶液重合法であれば、マクロモノマー（A）を溶液重合で製造し、そのままその溶液にモノマー（B）及び熱重合開始剤を追添加して共重合反応することにより本発明の共重合体を得ることも可能である。

[0120] 本発明の製造方法において、前記重合性混合物に含有される含硫黄連鎖移動剤の含有量の上限は、前記重合性組成物（X）100質量部に対して0.01質量部未満であることが好ましい。含硫黄連鎖移動剤の含有量の上限が0.01質量部未満であれば、共重合体の組成分布が広くなることを抑制できるので、得られた成形体の耐衝撃性を良好にできる。含硫黄連鎖移動剤の含有量の下限は特に制限されるものではなく、含硫黄連鎖移動剤を含有しないことがより好ましい。

なお、前記含硫黄連鎖移動剤とは、重合の際に共重合体の分子量を調節するために連鎖移動剤として添加する、*n*-ブチルメルカプタンや*n*-オクチ

ルメルカプタン等のメルカ
プタン化合物のことをいう。

[0121] また、本発明の共重合体の製造方法においては、得られた共重合体の質量平均分子量 (M_w) が、240,000以上3,500,000以下となるように重合することができる。

前記共重合体の質量平均分子量 (M_w) の下限は、本発明の共重合体の項で述べたのと同様の理由で、240,000以上が好ましく、300,000以上がより好ましく、600,000以上がさらに好ましい。一方、前記共重合体の M_w の上限は、本発明の共重合体の項で述べたのと同様の理由で、3,500,000以下が好ましく、3,000,000以下がより好ましく、2,000,000以下がさらに好ましい。上記の上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

前記共重合体の質量平均分子量 (M_w) を240,000以上に制御する方法は、特に限定されないが、当業者が周知技術に従って、重合方法や、重合開始剤の種類や添加量、連鎖移動剤の添加量、重合温度等を調整して制御することができる。

[0122] [重合性組成物 (X)]

重合性組成物 (X) は、本発明の樹脂組成物の原料の一つである。重合性組成物 (X) に含まれるマクロモノマー (A) の含有割合 (A、単位：質量%) とモノマー (B) の含有割合 (B、単位：質量%) は、前記重合性組成物 (X) の総質量100質量%に対して、 $A : B = 35 \sim 75$ 質量% : $65 \sim 25$ 質量%が好ましく、 $A : B = 40 \sim 70$ 質量% : $60 \sim 30$ 質量%がより好ましく、 $A : B = 45 \sim 70$ 質量% : $55 \sim 30$ 質量%がさらに好ましく、 $A : B = 50 \sim 65$: $50 \sim 35$ 質量%が特に好ましく、 $A : B = 55 \sim 65$: $45 \sim 35$ 質量%が最も好ましい。重合性組成物 (X) に含まれるマクロモノマー (A) の含有割合 (A、単位：質量%) とモノマー (B) の含有割合 (B、単位：質量%) は、前記重合性組成物 (X) の総質量100質量%に対して、 $A : B = 35 : 65 \sim 75 : 25$ が好ましく、A :

B = 40 : 60 ~ 70 : 30 がより好ましく、A : B = 45 : 55 ~ 70 : 30 質量% がさらに好ましく、A : B = 50 : 50 ~ 65 : 35 が特に好ましく、A : B = 55 : 45 ~ 65 : 35 質量% が最も好ましい。重合性組成物 (X) に含まれるマクロモノマー (A) の含有割合の下限が、前記重合性組成物 (X) の総質量 100 質量% に対して、35 質量% 以上又はモノマー (B) の含有割合の上限が 65 質量% 以下であれば、前記共重合体の取扱い性が良好となる。また、重合性組成物 (X) に含まれるモノマー (B) の含有割合の下限が、前記重合性組成物 (X) の総質量 100 質量% に対して、25 質量% 以上又はマクロモノマー (A) の含有割合の上限が 75 質量% 以下であれば、前記共重合体を含む樹脂組成物及び得られた成形体の耐衝撃性を良好に維持できる。

[0123] [懸濁重合による共重合体の製造]

本発明の共重合体の製造方法において、前記重合反応を、懸濁重合法を用いて行なう場合について、以下に詳細に説明する。

本発明の共重合体の製造方法において、懸濁重合法を用いて本発明の共重合体を製造する場合、下記 i) ~ v) の工程を含む、本発明におけるマクロモノマー (A) の製造と本発明の共重合体の製造方法を、別に行う方法、及び、下記 i) ~ v) の工程のうち、下記 i) ~ ii) の代わりに、下記 l) ~ ll) の工程を含む、本発明におけるマクロモノマー (A) の製造と本発明の共重合体の製造を連続的に行う方法が挙げられる。

[0124] i) シラップ調製工程

懸濁重合で製造されたビーズ状のマクロモノマー (A) を、モノマー (B) を含む溶液に溶解させたシラップを調製し、これを重合性組成物 (X) とする。

前記重合性組成物 (X) を調製する時は、マクロモノマー (A) とモノマー (B) を含む混合物を、モノマー (B) の沸点以下の温度で加熱して、マクロモノマー (A) の溶解を促進することができる。前記重合性組成物 (X) を調製する温度は、20℃ ~ 100℃ の範囲が好ましく、40℃ ~ 8

0℃の範囲がさらに好ましい。前記重合性組成物（X）を調製する温度で、使用するラジカル重合開始剤が反応しない場合には、前記重合性組成物（X）にラジカル重合開始剤を混合して、重合性混合物を得た後に、前記重合性混合物を加熱することができる。

[0125] i i) ラジカル重合開始剤溶解工程

前記 i) の工程で得る重合性組成物（X）を調製する温度においてラジカル重合開始剤が反応する場合、前記重合性組成物（X）を一旦室温以下まで冷却した後に、ラジカル重合開始剤を添加して、均一に溶解させ、重合性混合物を得る。ラジカル重合開始剤を添加するときの前記重合性組成物（X）の温度は、ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度から15℃を減じた温度以下とすることが好ましい。

[0126] i i i) 水系溶液の調製工程

前記重合性混合物及び水系溶液を混合した後に攪拌して、前記水系溶液中に前記重合性混合物の液滴を分散させた懸濁液を調製する。水系溶液とは、前記重合性混合物を分散させるための水溶液のことであり、分散剤、電解質、その他助剤を含有することができる。分散剤及び電解質の組合せを適宜選択することにより、前記重合性混合物を前記水系溶液に分散させたときに、水系溶液中に形成される前記重合性混合物の液滴の分散性を制御できる。

水系溶液に使用する水は、前記重合性混合物の液滴の分散性が良好となることから、脱イオン水を用いることが好ましい。

分散剤としては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸のアルカリ金属塩、（メタ）アクリル酸のアルカリ金属塩と（メタ）アクリル酸エステルの共重合体、（メタ）アクリル酸スルホアルキルのアルカリ金属塩と（メタ）アクリル酸エステルの共重合体、ポリスチレンスルホン酸のアルカリ金属塩、スチレンスルホン酸のアルカリ金属塩と（メタ）アクリル酸エステルの共重合体、又はこれら単量体の組合せからなる共重合体；ケン化度70～100%のポリビニルアルコール、メチルセルロース、澱粉及びヒドロキシアパタイトが挙げられる。これらは単独で使用又は2種以上を併用して使用することが

できる。これらの中で、懸濁重合時の分散安定性が良好な（メタ）アクリル酸スルホアルキルのアルカリ金属塩と（メタ）アクリル酸エステルの共重合体及び（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩と（メタ）アクリル酸エステルの共重合体が好ましい。分散剤の添加量としては、例えば、前記重合性組成物（X）100質量部に対して、0.0005～0.5質量部の範囲で用いられる。

電解質としては、例えば、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マンガン等が挙げられる。電解質の添加量としては、例えば、重合性組成物（X）100質量部に対して、0.01～1.0質量部の範囲で用いられる。

[0127] ⅰ) シラップ調製工程

懸濁重合で製造されたビーズ上のマクロモノマー（A）が、水系溶液に分散された状態で、モノマー（B）を含む溶液を添加し、前記重合性組成物（X）を調製する。マクロモノマー（A）を、モノマー（B）を含む溶液に溶解させる際の温度は、20℃～100℃の範囲が好ましく、40℃～90℃の範囲がより好ましく、50℃～80℃の範囲がさらに好ましい。

[0128] ⅱ) ラジカル重合開始剤溶解工程

前記ⅰ)の工程で得る重合性組成物（X）を調製する温度においてラジカル重合開始剤が反応する場合、前記重合性組成物（X）を一旦室温以下まで冷却した後に、ラジカル重合開始剤を添加して、均一に溶解させ、重合性混合物を得る。ラジカル重合開始剤を添加するときの前記重合性組成物（X）の温度は、ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度から15℃を減じた温度以下とすることが好ましい。

[0129] ⅲ) 重合反応工程

次いで、得られた懸濁液を攪拌しながら昇温し、重合反応を開始する。昇温前の前記重合性混合物及び前記水系溶液に減圧脱気や窒素置換を施して、溶存酸素を除去しておくことが好ましい。前記重合反応を行うときの重合温度は、本発明の共重合体（ブロック／グラフト共重合体）を高い収率で得るための重要な条件である。ここでいう重合温度とは懸濁液の温度のことを指

す。重合温度は50℃～90℃が好ましく、60℃～85℃がより好ましく、65℃～80℃がさらに好ましい。重合温度が低すぎると、反応の進行が遅く重合時間が長くなってしまふ懸念がある。また、重合温度が高すぎると反応中間体であるアダクトラジカルの開裂が優先して、本発明の共重合体（ブロック／グラフト重合体）の収率が低下する傾向がある。

前記重合反応の後期に、重合性組成物（X）の反応率を上げると共に未反応のラジカル重合開始剤を消失させる目的で懸濁液を昇温することができる。懸濁液を昇温する温度は80℃以上が好ましく、85℃以上がさらに好ましい。昇温時間はラジカル重合開始剤が消失するまでの時間を算出して決定すれば良く、通常は30分から2時間程度である。

[0130] v) 回収工程

前記工程の後に、前記懸濁液を室温以下まで冷却したのち、濾過などの公知の方法を用いて、生成したビーズ状の共重合体を回収する。必要に応じて、分散剤や電解質などの不純物除去のための洗浄工程や、気泡が混入したビーズの除去工程、乾燥工程等を行うことができる。最終的に得られたビーズ状の共重合体（ブロック／グラフト共重合体）を、本発明の共重合体とする。

[0131] [ラジカル重合開始剤]

重合反応をラジカル重合開始剤の存在下で行う場合、ラジカル重合開始剤としては、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシバレート等の公知の有機過酸化物や、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)等の公知のアゾ化合物を使用することができる。

ラジカル重合開始剤の配合量は、この分野の当業者であれば、周知技術に従って適宜選択することができる。通常配合量は、ラジカル重合開始剤を、重合性組成物（X）の合計量100質量部に対して0.0001～10質量部である。

[0132] [その他の成分（Q）]

その他の成分（Ｑ）は、樹脂組成物に必要な応じて添加される。その他の成分（Ｑ）としては、例えば、離型剤、酸化防止剤、熱安定剤、耐衝撃性改良剤、柔軟性付与剤、耐候性改良剤、着色剤、無機顔料、有機顔料、カーボンブラック、フェライト、導電性付与剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収材、滑剤、無機充填剤、強化剤、可塑剤、逆可塑剤、中和剤、架橋剤、難燃剤、防腐剤、防虫剤、芳香剤、ラジカル補足剤、吸音材、コアシェルゴム、等が挙げられる。

[0133] [成形体及びその製造方法]

本発明の成形体は、本発明の樹脂組成物のペレットを、押出し成形、射出成形、圧縮成形、中空成形等の公知の溶融成形法により成形して、得ることができる。

本発明の成形体の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、フィルム形状、シート形状、板形状、略箱型形状及び曲面部を有する３次元形状が挙げられる。

本発明の成形体は、耐衝撃性と、広い使用温度域での透明性に優れているので、液晶や有機ＥＬ等のディスプレイ前面板、看板用品、照明用品、家電製品、車両内装・外装材、工業資材、建築用資材、レンズ、導光板、集光部材、液晶や有機ＥＬ等のディスプレイに使用される光学フィルムなどに好適に使用できる。

本発明のフィルム状成形体は、前記の耐衝撃性や広い使用温度域での透明性に優れるだけでなく、フィルム状成形体を折り曲げた時の白化が起こりにくい。また、本発明のフィルム状成形体は、繰返し折り曲げた時に破断しにくくなるので、フォルダブルディスプレイなどに好適に使用できる。

本発明の成形体は、シャルピー衝撃強さ（ノッチなし）が 30 kJ/m^2 以上 100 kJ/m^2 以下であることが好ましく、 50 kJ/m^2 以上 100 kJ/m^2 以下であることが好ましい。

本発明の成形体は、曲げ弾性率が 1500 MPa 以上 5000 MPa 以下であることが好ましく、 2000 MPa 以上 3000 MPa 以下であること

がより好ましい。

本発明の成形体は、MFRが2.0g/10分以上50g/10分以下であることが好ましく、MFRが15g/10分以上40g/10分以下であることがより好ましい。

本発明の成形体は、室温23℃におけるヘイズ値が15%未満であることが好ましく、10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましく、2%以下であることがさらに好ましい。

本発明の成形体は、室温80℃におけるヘイズ値が15%未満であることが好ましく、10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましくい。

本発明の本発明のフィルム状成形体は、弾性率が1000~5000MPaであることが好ましく、1500~3000MPaであることがより好ましい。

本発明のフィルム状成形体は、最大点強度が30~90MPaであることが好ましく、40~80MPaであることがより好ましい。

本発明のフィルム状成形体は、破断伸度が1~30%であることが好ましく、2~20%であることがより好ましい。

実施例

[0134] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の例によって制限されるものではない。

[0135] <評価方法>

実施例及び比較例における評価は以下の方法により実施した。

[0136] (マクロモノマー(A)の質量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n))

実施例及び比較例で得られたマクロモノマー(A)の質量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)を、ゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC)を用いて測定した。テトラヒドロフラン10mlに得られた共重合体10mgを溶解させ、0.45μmフィルターで濾過した溶液をGPC測定用の

サンプルとした。

ゲル浸透クロマトグラフィー測定装置（東ソー（株）製、機種名：HLC-8320型）に、高分子測定ガードカラム（東ソー社製、商品名：TSK-GUARD COLUMN SUPER H-H）と2本の高分子測定カラム（東ソー社製、商品名：TSK-GEL SUPER HM-H）を直列に接続して使用した。

また検出器には示差屈折計（RI）を用いた。分離カラム温度：40℃、移動層：テトラヒドロフラン、移動層の流量：0.6 mL/分、サンプル注入量：10 μlの条件で測定を行った。分子量既知のポリメチルメタクリレート数種類（Polymer Laboratories製、ピーク分子量（Mp）1,560～19,500,000）を標準ポリマーとして、検量線を作成し、Mw及びMnを求めた。

[0137]（共重合体の質量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn））

実施例及び比較例で得られた共重合体の質量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）を、ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC）を用いて測定した。テトラヒドロフラン10 mlに得られた共重合体10 mgを溶解させ、0.45 μmフィルターで濾過した溶液をGPC測定用のサンプルとした。共重合体のGPC測定では、高速液体クロマトグラフィー測定装置（東ソー（株）製、機種名：HLC-8320型）に、高分子測定ガードカラム（東ソー社製、商品名：TSK-GUARD COLUMN SUPER H-H）と1本の超高分子測定カラム（東ソー社製、商品名：TSK-GEL GMHHR-H）を直列に接続して使用した。

また検出器には示差屈折計（RI）を用いた。分離カラム温度：40℃、移動層：テトラヒドロフラン、移動層の流量：0.6 mL/分、サンプル注入量：10 μlの条件で測定を行った。分子量既知のポリメチルメタクリレート数種類（Polymer Laboratories製、ピーク分子量（Mp）1,560～19,500,000）を標準ポリマーとして、検量線を作成し、ポリメチルメタクリレート換算の相対分子量である質量平均分

子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) を求めた。

[0138] (試験片の作製)

実施例及び比較例で得られた共重合体と、(メタ)アクリル系重合体 (M) として用いたアクリペットVH001 (三菱ケミカル社製、商品名、本実施例における(メタ)アクリル系重合体 (M1)) とを、35 mm ϕ のスクリー型二軸押出機 (L/D = 26) を用いて熔融混練し、ペレット状の樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を用いて射出成形機 (東芝機械 (株) 製、機種名: IS100) を用い、シリンダー温度 250°C、金型温度 80°C、成形時間 15 秒の条件で射出成形し、板状の成形体 (幅 50 mm、長さ 100 mm、厚さ 3 mm)、及び棒状の成形体 (幅 8 mm、長さ 80 mm、厚さ 4 mm) を得た。これらの成形体を評価用の試験片として用いた。

[0139] (シャルピー衝撃試験)

実施例及び比較例で得られた成形体の耐衝撃性の指標として、シャルピー衝撃試験機 (東洋精機 (株) 製、商品名: DG-CP) を用いて、JIS K 7111 に準拠して、前記棒状の成形体を試験片 (ノッチ無し) のシャルピー衝撃強さ (単位: kJ/m²) を測定した。15 J のハンマーを用いて 5 本ずつ試験し、平均値を求めた。

以下の判断基準に従い三段階評価を行った。

AA : シャルピー衝撃強さが 50 kJ/m² 以上

A : シャルピー衝撃強さが 30 kJ/m² 以上 50 kJ/m² 未満

B : シャルピー衝撃強さが 30 kJ/m² 未満

[0140] (曲げ弾性試験)

実施例及び比較例で得られた成形体の剛性の指標として、テンシロン万能試験機 ((株) オリエンテック製、商品名: RTC-1250A) を用いて、JIS K 7171 に準拠して、前記棒状の成形体を試験片の曲げ弾性率 (単位: MPa) を測定した。室温 23°C で試験速度 2 mm/分の条件で得られた応力ひずみ曲線から曲げ弾性率を求めた。

以下の判断基準に従い三段階評価を行った。

AA : 曲げ弾性率が2000MPa以上

A : 曲げ弾性率が1500MPa以上2000MPa未満

B : 曲げ弾性率が1500MPa未満

[0141] (溶融粘度評価)

実施例及び比較例で得られた樹脂組成物の溶融成形性の指標として、(メルトインデクサー(株)テクノ・セブン製、装置名:L243)を用いて、JIS K7210(A法)に準拠して、温度230℃、荷重37.3Nの条件で測定したメルトフローレート(MFR)(単位:g/10分)を測定した。樹脂組成物の加熱時間は4分とし、試料切り取り時間間隔は試料のMFR値に応じ10秒~120秒とした。

以下の判断基準に従い三段階評価を行った。

AA : MFRが15g/10分以上

A : MFRが2.0g/10分以上15g/10分未満

B : MFRが2.0g/10分未満

[0142] (ヘイズ評価)

実施例及び比較例で得られた成形体の透明性の指標として、ヘイズメーター(日本電色工業社製、装置名:NDH2020)を用いて、JIS K7316に準拠して、前記板状の成形体を試験片のヘイズ(単位:%)を室温23℃及び80℃度で測定した。80℃測定では、前記板状の成形体を80℃環境下に1時間静置させたのち、速やかに測定を行った。

以下の判断基準に従い三段階評価を行った。

AA : ヘイズが10%未満

A : ヘイズが10%以上15%未満

B : ヘイズが15%以上

[0143] (共重合体の共重合体の取扱い性)

共重合体の取扱い性は、共重合体を固体として取扱い可能かによって判断した。ビーズ状粒子、もしくは紛体として常温での流動性が確認できた場合に取扱い性有り判断した。

[0144] (共重合体のコモノマー単独重合体のガラス転移温度)

共重合体のコモノマー単独重合体のガラス転移温度 (T_g) は、コモノマーの単独重合体の T_g から Fox の式を用いて算出した。コモノマーの単独重合体の T_g の値は、ポリマーハンドブック (POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年) に記載の文献値を採用した。

[0145] (共重合体の架橋の有無)

共重合体の架橋の有無を、共重合体の良溶媒に対しての溶解性の有無で判断した。テトラヒドロフラン 10 ml に重合体 10 mg を溶解させ、0.2 μ m フィルターで濾過した際に、濾液が得られない場合に架橋有り と判断した。

[0146] (フィルムの引張試験)

得られたフィルムを、フィルムの製膜方向を長辺として 150 mm \times 15 mm に切り出し、テンシロン万能試験機 ((株) オリエンテック製、商品名: RTC-1250A) を用いて、JISK 7127 に準拠して、チャック間距離 100 mm、引張速度 100 mm/分、にて引張試験を実施し、フィルムの弾性率、最大点強度、破壊伸度を測定した。

[0147] (原材料)

実施例及び比較例で使用した化合物の略号は以下の通りである。

MMA : メチルメタクリレート (商品名 : アクリエステル (登録商標) M、三菱ケミカル (株) 製)

MA : メチルアクリレート (三菱ケミカル社製)

EA : エチルアクリレート (三菱ケミカル社製)

BA : n-ブチルアクリレート (三菱ケミカル社製)

St : スチレン (富士フィルム和光純薬工業社製)

連鎖移動剤 (1) : 製造例 2 で製造した連鎖移動触媒

連鎖移動剤 (2) : Co (11) - (2, 3-ジオキシイミノブタン- BF 2) 2 (STREM社製)

分散剤（１）：製造例１で製造した分散剤

重合開始剤（１）：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（日油社製、商品名：パーオクタＯ）

重合開始剤（２）：４，４－アゾビス（４－シアノ吉草酸）（富士フィルム和光純薬工業社製、商品名：V501）

重合開始剤（３）：２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）（富士フィルム和光純薬工業社製、商品名：V-59）

重合開始剤（４）：過硫酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬工業社製）

連鎖移動剤（３）：n－オクチルメルカプタン（富士フィルム和光純薬工業社製）

連鎖移動剤（４）：ドデシルメルカプタン（花王社製、商品名：チオカルコール20）

（メタ）アクリル系重合体（M1）：メチルメタクリレート単位を98質量%含むアクリル樹脂（三菱ケミカル社製、商品名：アクリペット（登録商標）VH001）

ゴム含有アクリル樹脂（１）：コアシェルゴムを含むペレット状の（メタ）アクリル系樹脂組成物（三菱ケミカル社製、商品名：IRG304）

ゴム含有アクリル樹脂（２）：コアシェルゴムを含むペレット状の（メタ）アクリル系樹脂組成物（三菱ケミカル社製、商品名：IRG504）

[0148] [製造例１：分散剤（１）の合成]

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた反応装置中に、17質量%水酸化カリウム水溶液61.6部、MMA19.1部及び脱イオン水19.3部を仕込んだ。次いで、反応装置内の液を室温にて攪拌し、発熱ピークを確認した後、4時間攪拌した。この後、反応装置中の反応液を室温まで冷却してメタクリル酸カリウム水溶液を得た。

[0149] 次いで、攪拌機、冷却管及び温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水900部、42質量%メタクリル酸２－スルホエチルナトリウム水溶液（三菱

ケミカル社製、商品名：アクリエステルSEM-Na) 70部、上記のメタクリル酸カリウム水溶液16部及びMMA 7部を入れて攪拌し、重合装置内を窒素置換しながら、反応装置内の液を50℃に昇温した。重合装置中に、重合開始剤としてV-50 (富士フィルム和光純薬工業社製、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩、商品名) 0.053部を添加し、反応装置内の液を60℃に昇温した。重合開始剤投入後、15分毎にMMA 1.4部を計5回(MMAの合計量7部)、分割添加した。この後、重合装置内の液を攪拌しながら60℃で6時間保持した後、室温に冷却して、透明な水溶液である固形分8質量%の分散剤(1)を得た。

[0150] [製造例2：連鎖移動剤(1)の合成]

攪拌装置を備えた合成装置中に、窒素雰囲気下で、酢酸コバルト(II)四水和物(富士フィルム和光純薬工業社製、和光特級) 2.00g (8.03mmol) 及びジフェニルグリオキシム(東京化成社製、EPグレード) 3.86g (16.1mmol) 及び予め窒素バブリングにより脱酸素したジエチルエーテル100mlを入れ、室温で2時間攪拌した。

[0151] 次いで、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(東京化成社製、EPグレード) 20mlを加え、更に6時間攪拌した。得られたものをろ過し、固体をジエチルエーテルで洗浄し、100MPa以下で、20℃において12時間乾燥し、茶褐色固体の連鎖移動剤(1) 5.02g (7.93mmol、収率99質量%)を得た。

[0152] [製造例3：マクロモノマー(A-1)の合成]

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水145部、硫酸ナトリウム(Na₂SO₄) 0.1部及び製造例1で製造した分散剤(1)(固形分8質量%) 0.26質量部を入れて攪拌して、均一な水溶液とした。次に、MMA 95部、MA 5.0部、製造例2で製造した連鎖移動剤(1) 0.003部及び重合開始剤(1) 0.25部を加え、水性分散液とした。

[0153] 次いで、重合装置内を十分に窒素置換し、水性分散液を80℃に昇温して

から3時間保持した後に90℃に昇温して2時間保持した。その後、反応液を40℃に冷却して、マクロモノマーの水性懸濁液を得た。この水性懸濁液を濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄し、40℃で16時間乾燥して、マクロモノマー(A-1)を得た。得られたマクロモノマーの評価結果を表1に示した。

[0154] [製造例4～10：マクロモノマー(A-2)～(A-8)の合成]

製造例3と同様の方法で、仕込組成を表1に記載の量に変更してマクロモノマー(A-2)～(A-8)を得た。得られたマクロモノマーの評価結果を表1に示した。

[0155] [実施例1：共重合体(1)の合成]

攪拌機、冷却管、及び温度計を備えた重合装置内に、マクロモノマー(A-11)40部、BA49.8部、St10.2部を加えて攪拌を開始した。次いで重合装置を65℃の温水で加温し、マクロモノマー(A-1)をBAおよびStに溶解させて均一なシラップを得た。シラップを40℃まで冷却したのち、重合開始剤(3)0.5部を加えて攪拌し、溶解させた。

次いで水系溶液として脱イオン水150部、分散剤(1)0.26部、硫酸ナトリウム0.3部の混合溶液を調製して前記シラップに加えて攪拌し、分散液を得た。次いで、重合装置内を窒素置換した。分散液を80℃に昇温し5時間保持した後、90℃に昇温して1時間保持した。40℃以下に冷却した後、濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄した。その後、濾過物を40℃で12時間減圧乾燥させ、ビーズ状の共重合体(1)を得た。スチレン(St)の単独重合体のT_gは100℃(POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年)、n-ブチルアクリレート(BA)の単独重合体のT_gは-54℃(POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年)である。共重合体(1)のコモノマー(B)単位の単独重合体のT_gは、Foxの式を用いて計算すると-37.5℃であった。仕込組成と、得られたビーズ状の共重合体の評価結果を表2に示す。

[0156] [実施例 2 : 共重合体 (2) の合成]

仕込組成を表 2 に記載の条件に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で、ビーズ状の共重合体 (2) を得た。仕込組成と、得られたビーズ状の共重合体の評価結果を表 2 に示す。

[0157] [実施例 3 : 共重合体 (3) の合成]

製造例 3 と同様の方法で、仕込組成を表 1 に記載の量に変更してマクロモノマー (A-2) 60 質量部を含む水性懸濁液を得た。具体的には、攪拌機、冷却管及び温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水 145 部、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 0.1 部及び製造例 1 で製造した分散剤 (1) (固形分 8 質量%) 0.26 質量部を入れて攪拌して、均一な水溶液とした。次に、MMA 57 部、MA 3 部、製造例 2 で製造した連鎖移動剤 (1) 0.0015 部及び重合開始剤として重合開始剤 (1) 0.15 を加え、水性分散液とした。次いで、重合装置内を十分に窒素置換し、水性分散液を 80°C に昇温してから 3 時間保持した後に 90°C に昇温して 2 時間保持して、マクロモノマー (A-2) の水性懸濁液を得た。

次いで、反応液を 60°C に冷却して、BA 33.2 部、St 6.8 部を加え、1 時間攪拌することで、マクロモノマー (A-2) を BA および St に溶解させ、分散液を得た。

次いで、40°C まで冷却したのち、重合開始剤 (3) 0.5 部を加えて攪拌し、溶解させた。分散液を 80°C に昇温し 5 時間保持した後、90°C に昇温して 1 時間保持した。40°C 以下に冷却した後、濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄した。その後、濾過物を 40°C で 12 時間減圧乾燥させ、ビーズ状の共重合体 (3) を得た。仕込組成と、得られたビーズ状の共重合体の評価結果を表 2 に示す。

[0158] [実施例 4 : 共重合体 (4) の合成]

仕込組成を表 2 に記載の条件に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で、ビーズ状の共重合体 (4) を得た。仕込組成と、得られたビーズ状の共重合体の評価結果を表 2 に示す。

[0159] [実施例 9 : 共重合体 (10) の合成]

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた重合装置中に、製造例 9 で得たマクロモノマー (A-7) 60 部、脱イオン水 150 部、分散剤 (1) 0.26 部、硫酸ナトリウム 0.3 部を加えて攪拌し、水性懸濁液を得た。次に、重合装置内を 70℃ に昇温してから BA 33.2 部と St 6.8 部をゆっくり加えた。その後、攪拌しながら 1 時間 70℃ で保持してマクロモノマー (A-7) を BA および St に溶解させ、分散液を得た。次いで、重合装置内を 40℃ まで冷却した後、重合開始剤 (3) 0.5 部を加えて 30 分攪拌し、溶解させた。次いで、重合装置内を十分に窒素置換し、水性分散液を 82℃ に昇温してから 4 時間保持した後に 90℃ に昇温して 1 時間保持した。40℃ 以下に冷却した後、濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄した。その後、濾過物を熱風循環式の乾燥機で 40℃ で 12 時間乾燥させ、ビーズ状の共重合体 (10) を得た。仕込組成と、得られたビーズ状の共重合体の評価結果を表 2 に示す。

[0160] [実施例 10 : 共重合体 (11) の合成]

仕込組成を表 2 に記載の条件に変更した以外は、実施例 9 と同様の方法で、ビーズ状の共重合体 (11) を得た。仕込組成と、得られたビーズ状の共重合体の評価結果を表 2 に示す。

[0161] [比較例 1 : 共重合体 (5) の合成]

仕込組成を表 3 に記載の条件に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で、ビーズ状の共重合体 (5) を得た。仕込組成と、得られたビーズ状の共重合体の評価結果を表 3 に示す。

[0162] [比較例 2 : 共重合体 (6) の合成]

仕込組成を表 3 に記載の条件に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で、ビーズ状の共重合体 (6) を得た。連鎖移動剤として用いた連鎖移動剤 (3) 0.1 部は、開始剤投入時に同時に加えた。仕込組成と、得られたビーズ状の共重合体の評価結果を表 3 に示す。

[0163] [比較例 3 : 共重合体 (7) の合成]

攪拌機、冷却管、及び温度計を備えた重合装置内にマクロモノマー（A-5）50部、BA50部、トルエン100部、重合開始剤（3）0.3部を加えて攪拌を開始した。マクロモノマー（A-5）が溶解して均一な溶液が得られたことを確認した後、重合装置内を窒素置換した。反応溶液を69℃に昇温し8時間保持した後、40℃以下に冷却してポリマー溶液を得た。次いで、得られたポリマー溶液を固形分濃度10質量%になるようにトルエンで希釈し、希釈したポリマー液の10倍量のメタノールに滴下することで沈殿物を生じさせた。得られた沈殿物を回収・乾燥させて共重合体（7）を得た。仕込組成と、得られたビーズ状の共重合体の評価結果を表3に示した。

[0164] [比較例4：共重合体（8）の合成]

予備フラスコで、脱イオン水11.6部、エマール20C（花王社製、ラウリルエーテル硫酸ナトリウム25%水溶液、商品名）2.0部、BA65.0部、連鎖移動剤（4）0.02部からなるモノマーエマルジョンを調製した。攪拌機、冷却管及び温度計を備えた重合装置に脱イオン水22.8部、マクロモノマー（A-6）（固形分濃度は23.7質量%）147.2質量部、前記モノマーエマルジョン15.7部（モノマーエマルジョン全体の20質量%相当）、を室温で投入した。次いで、反応混合物を窒素パージ下で攪拌しながら85℃まで加熱した。85℃になったら重合開始剤（4）0.07部、を導入した。反応混合物を90℃に保ちながら、残りのモノマーエマルジョンを30分間かけて滴下した。滴下終了後、90℃で1時間保持した。冷却後、濾布でカレットを除去し、ラテックスを回収した。得られたラテックスの固形分濃度は40.8質量%であり、レーザー回折／散乱式粒度分布計（堀場製作所社製、LA-960S）で測定した体積平均粒径は96nmであった。また、GPCで測定したMnは125,200であり、Mwは3,670,300であった。仕込組成と評価結果を表3に示した。

ラテックスとして得られた共重合体（8）を凝固・回収するために酢酸カルシウム5%水溶液を添加した。しかし、共重合体（8）は白色ペースト状の高粘調液体沈殿物を生じ、回収が不可能であった。高粘調液体沈殿物は、

含まれる水分の除去が困難であり、液状のため取扱い性も困難であった。

[0165] [比較例 5 : 共重合体 (9) の合成]

仕込組成を表 3 に記載の条件に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で、ビーズ状の共重合体 (9) を得た。モノマー (B) に、芳香族ビニル (B 2) を含まないため、共重合反応時のマクロモノマー (A) による連鎖移動効果が不十分となり、得られた共重合体は架橋していた。そのため、得られた共重合体は、質量平均分子量 (M_w) を測定できなかった。

[0166] [実施例 5 ~ 8、実施例 11 ~ 12、比較例 6 ~ 8]

前記の共重合体 (1) ~ (7)、(10) ~ (11) を用いて二軸押出機による熔融混練と射出成形を行った。(メタ) アクリル系重合体 (M) として (メタ) アクリル系重合体 (M1) を使用し、表 4 に記載の配合割合で前記共重合体と前記 (メタ) アクリル系重合体 (M1) とを 26 mm φ のスクリー型二軸押出機 (TEM-26SX、東芝機械社製) を用い、シリンダー温度 200 ~ 240 °C、ダイ温度 240 °C の条件下で熔融混練してペレット状の樹脂組成物を得た。

次いで、得られた樹脂組成物を用いて評価用の試験片を作製した。得られた試験片の評価結果を表 4 及び 5 に示した。

[0167] [比較例 9]

(メタ) アクリル系重合体 (M) として、ゴム含有アクリル樹脂 (1) を用いて評価用の試験片を作製した。得られた試験片の結果を表 5 に示した。

[0168] [参考例 1]

(メタ) アクリル系重合体 (M) として、(メタ) アクリル系重合体 (M1) を用いて評価用の試験片を作製した。得られた試験片の結果を表 5 に示した。

[0169] 実施例 5 ~ 8、実施例 11 ~ 12 の樹脂組成物は熔融成形性が良好であった。さらに、得られた成形体は良好な耐衝撃性と弾性率を有し、室温及び 80 °C における透明性が良好であった。

すなわち、実施例 5 ~ 8、実施例 11 ~ 12 に示されるように、本発明の

樹脂組成物は、温度230℃、荷重37.3NのMFR（メルトフローレート）が2.0g/10minを超えており、（メタ）アクリル系重合体（M1）単独よりも優れた流動性を有しており、溶融成形性に優れている。その結果、本発明の樹脂組成物を、射出成形又は押し出し成形に供して、薄厚の成形体や複雑な形状を有する成形体を製造することができる。また、本発明の成形体は、30kJ/m²以上のシャルピー衝撃試験（ノッチ無し）を有し、1500MPa以上の曲げ弾性率を有する成形体とすることができる。一般には、成形体の耐衝撃性は、弾性率の向上に伴い低下する傾向にあり、所謂トレードオフの関係にある。すなわち、本発明の成形体は、相反する特性である耐衝撃性と弾性率とを両立させているという顕著な特性を有した成形体である。さらに、本発明の成形体は、室温（23℃）及び80℃において、ヘイズが15%未満という優れた透明性を有しており、広い温度域で透明材料として使用可能といえる。

[0170] 比較例6で得られた成形体は、モノマー（B）が芳香族ビニル（B1）を含まないため、室温及び80℃における透明性が不十分であった。さらに、共重合体（5）の合成に用いたマクロモノマー（A）の分子量が小さいため、得られた成形体は、耐衝撃性が不十分であった。

[0171] 比較例7で得られた成形体は、モノマー（B）が芳香族ビニル（B1）を含まないため、80℃における透明性が不十分であった。さらに、共重合体（6）の合成に用いたモノマー（B）がMMAを含み、モノマー（B）単位を含有するポリマー鎖のT_gが比較的高いため、得られた成形体は、耐衝撃性が不十分であった。

なお、メチルメタクリレート（MMA）の単独重合体のT_gは105℃（POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年）、n-ブチルアクリレート（BA）の単独重合体のT_gは-54℃（POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION 2003年）であるから、FOXの式から算出した、共重合体（6）のモノマー（B）単位を含有するポリマー鎖のT_gは-9.7℃である。

[0172] 比較例8で得られた成形体は、モノマー（B）が芳香族ビニル（B1）を含まないため、80℃における透明性が不十分であった。さらに、共重合体（7）の分子量が低いため、得られた成形体は、耐衝撃性が不十分であった。

[0173] 比較例9の樹脂組成物は、熔融成形性が不十分であった。さらに、得られた成形体は、耐衝撃性と弾性率が良好であったが、本発明の共重合体を含まないため、80℃における透明性が不十分であった。

[0174] 参考例1の樹脂組成物は、実施例5～8と比較して、熔融成形性が低かった。さらに、得られた成形体は、実施例5～8と比較して、耐衝撃性が低かった。

[0175]

[表1]

マクロモノマー(A)の名称		製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9	製造例 10
連鎖移動 触媒	単位	-	-	-	-	-	-	-	-
	連鎖移動剤(1)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
	質量部	0.003	0.0015	0.004	0.01	0.0016	-	0.0014	0.0013
モノマー	連鎖移動剤(2)	-	-	-	-	-	0.007	-	-
	MMA	質量部	95.0	95.0	95.0	95.0	85.0	95.0	95.0
	MA	質量部	5.0	3.0	5.0	5.0	-	5.0	5.0
重合開始剤	EA	質量部	-	-	-	-	15.0	-	-
	重合開始剤(1)	質量部	0.25	0.15	0.40	1.00	0.13	-	0.25
水系処方	重合開始剤(2)	質量部	-	-	-	-	0.80	-	-
	硫酸ナトリウム	質量部	0.10	0.10	0.10	0.10	-	0.10	0.10
	分散剤(1)	質量部	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	-	0.26
	ネオペレックス GI5	質量部	-	-	-	-	6.3	-	-
重合結果	脱イオン水	質量部	145	145	145	145	200	145	145
	数平均分子量(Mn)	-	12,900	9,800	8,200	2,600	16,500	45,400	21,300
	質量平均分子量(Mw)	-	22,300	20,100	15,600	32,500	282,500	39,100	46,500

[0176]

[表2]

共重合体の名称		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例9	実施例10
単位		共重合体 (1)	共重合体 (2)	共重合体 (3)	共重合体 (4)	共重合体 (10)	共重合体 (11)
仕込み量	A-1	質量部 40.0	質量部 50.0				
	A-2	質量部		60.0			
	A-3	質量部			50.0		
	A-4	質量部					
	A-5	質量部					
	A-6	質量部					
	A-7	質量部					50.0
	A-8	質量部					
重合性組成物 (X)	BA	質量部 49.8	質量部 41.5	質量部 33.2	質量部 41.5	質量部 41.5	質量部 33.2
	MMA	質量部					
	St	質量部 10.2	質量部 8.5	質量部 6.8	質量部 8.5	質量部 8.5	質量部 6.8
	ラジカル重合開始剤	質量部 0.50	質量部 0.50	質量部 0.50	質量部 0.50	質量部 0.50	質量部 0.50
	連鎖移動剤	質量部					
	連鎖移動剤 (3)	質量部					
	連鎖移動剤 (4)	質量部					
	重合法	質量部					
重合条件	重合温度	°C 80	°C 80	°C 80	°C 80	°C 82	°C 80
	重合時間	hr 5.0	hr 5.0	hr 5.0	hr 5.0	hr 5.0	hr 5.0
	コモノマー(B)の単独重合体のガラス転移温度 (Tg)	°C -37.5	°C -37.5	°C -37.5	°C -37.5	°C -37.5	°C -37.5
共重合体	取扱い性	-	○	○	○	○	○
	質量平均分子量 (Mw)	-	856,000	825,900	765,600	552,900	1,782,700
							1,594,400

[0177]

[表3]

共重合体の名称		単位	比較例1 共重合体 (5)	比較例2 共重合体 (6)	比較例3 共重合体 (7)	比較例4 共重合体 (8)	比較例5 共重合体 (9)	
仕込み量	重合性 組成物 (X)	A-1	質量部				50.0	
		A-2	質量部					
		A-3	質量部					
		A-4	質量部	50.0				
		A-5	質量部		40.0	50.0		
		A-6	質量部				35.0	
		A-7	質量部					
		A-8	質量部					
ラジカル重合開始剤	マクロ モノマー(A)	BA	質量部	50.0	36.0	50.0	65.0	
		MMA	質量部		24.0			
		St	質量部					
		重合開始剤(3)	質量部	0.30	0.30	0.30	-	0.30
連鎖移動剤	コモノマー(B)	重合開始剤(4)	質量部	-	-	-	0.07	
		連鎖移動剤(3)	質量部	-	0.10	-	-	
重合条件	連鎖移動剤(4)	連鎖移動剤(4)	質量部	-	-	-	0.02	
		重合法	-	シラップ 懸濁重合	シラップ 懸濁重合	溶液重合	乳化重合	シラップ 懸濁重合
		重合温度	°C	69	75	69	90	69
共重合体	取扱い性	重合時間	hr	5.0	3.0	8.0	1.5	5.0
		コモノマー(B)の単独重合体の ガラス転移温度(Tg)	°C	-54.0	-9.7	-54.0	-54.0	-54.0
		質量平均分子量(Mw)	-	○	○	○	×	○
				1, 180, 400	314, 500	154, 300	3, 670, 300	測定不可

[0178]

[表4]

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例11	実施例12	
樹脂組成物	(メタ)アクリル系重合体(M1)	質量部	67	60	50	60	62.5	
	共重合体	共重合体(1)	質量部	33	-	-	-	-
		共重合体(2)	質量部	-	40	-	-	-
		共重合体(3)	質量部	-	-	50	-	-
		共重合体(4)	質量部	-	-	-	40	-
		共重合体(5)	質量部	-	-	-	-	-
		共重合体(6)	質量部	-	-	-	-	-
		共重合体(7)	質量部	-	-	-	-	-
	共重合体(10)	質量部	-	-	-	-	20	
	共重合体(11)	質量部	-	-	-	-	-	
	ゴム含有アクリル樹脂(1)	質量部	-	-	-	-	-	
MFR	g/10分	22.0	16.0	5.8	34.9	2.9	3.6	
	判定	AA	AA	A	AA	A	A	
	kJ/m ²	72.8	50.0	46.0	43.9	31.9	30.0	
シャルピー衝撃強さ (ノッチ無し)	判定	AA	AA	A	A	A	A	
	MPa	2000	2000	2100	1700	2800	2500	
成形体 評価結果	曲げ弾性率	判定	AA	AA	AA	AA	AA	
		%	0.9	1.0	1.2	1.6	0.7	0.8
	ヘイズ	室温 (23°C)	判定	AA	AA	AA	AA	AA
80°C		%	6.0	4.3	2.8	10.7	2.1	
	判定	AA	AA	AA	A	AA	AA	

[0179]

[表5]

		比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	参考例1	
樹脂組成物	(メタ)アクリル系重合体(M1)	質量部	70	70	-	100	
	共重合体	共重合体(1)	質量部	-	-	-	-
		共重合体(2)	質量部	-	-	-	-
		共重合体(3)	質量部	-	-	-	-
		共重合体(4)	質量部	-	-	-	-
		共重合体(5)	質量部	30	-	-	-
		共重合体(6)	質量部	-	28	-	-
		共重合体(7)	質量部	-	-	30	-
		共重合体(10)	質量部	-	-	-	-
		共重合体(11)	質量部	-	-	-	-
		ゴム含有アクリル樹脂(1)	質量部	-	-	-	100
MFR		g/10分	63.4	8.2	12.5	2.0	
		判定	AA	A	A	B	
シャルピー衝撃強さ (ノッチ無し)		kJ/m2	16.6	20.6	25.1	20.0	
		判定	B	B	B	B	
曲げ弾性率		MPa	1600	2500	2200	3300	
		判定	A	AA	AA	AA	
ヘイズ	室温 (23°C)	%	65.7	13.8	13.6	0.5	
		判定	B	A	A	AA	
成形体 評価結果	80°C	%	90.3	41.9	29.3	16.9	
		判定	B	B	B	B	

[0180] [実施例13~14]

(メタ)アクリル系重合体(M1)と共重合体(11)を表6記載のとおり配合した樹脂組成物を用いてフィルムを製膜した。具体的には、シリンダー温度を240°Cに設定した40mmφの押出機で樹脂組成物を可塑化した。次いで、240°Cに設定したTダイで厚さ50μmのフィルムを製膜した。得られたフィルムは表面に凹凸等が無く、外観品位が良好であった。さらに、フィルムを折り曲げて折り目が白化しなかった。フィルムの引張試

験結果を表6に示した。

[0181] [実施例15～16]

(メタ)アクリル系重合体(M1)と共重合体(10)を表6記載のとおり配合した以外は、実施例5～8と同様に、二軸押出機で熔融混練してペレット状の樹脂組成物を得た。次いで、実施例13～14と同様の方法で厚さ50 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムは表面に凹凸等が無く、外観品位が良好であった。さらに、フィルムを折り曲げても折り目が白化しなかった。フィルムの引張試験結果を表6に示した。

[0182] [比較例10～11]

(メタ)アクリル系重合体(M1)とゴム含有アクリル樹脂(1)を表6記載のとおり配合し以外、実施例5～8と同様に、二軸押出機で熔融混練してペレット状の樹脂組成物を得た。次いで、実施例13～14と同様の方法で厚さ50 μ mのフィルムを得た。得られたフィルムは表面に凹凸が無く、外観品位が良好であったが、フィルムを折り曲げると折り目が白化した。フィルムの引張試験結果を表6に示した。

[0183]

[表6]

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例10	比較例11
(メタ)アクリル系重合体(M1)	質量部	80	60	75	62.5	20	60
	共重合体(1)	-	-	-	-	-	-
	共重合体(2)	-	-	-	-	-	-
	共重合体(3)	-	-	-	-	-	-
	共重合体(4)	-	-	-	-	-	-
	共重合体(5)	-	-	-	-	-	-
	共重合体(6)	-	-	-	-	-	-
	共重合体(7)	-	-	-	-	-	-
	共重合体(10)	-	-	25	37.5	-	-
	共重合体(11)	20	40	-	-	-	-
	ゴム含有アクリル樹脂(2)	-	-	-	-	80	40
MFR	g/10分	2.9	4.1	3.1	3.6	1.1	1.6
	判定	A	A	A	A	B	B
引張試験	弾性率	2400	1700	2500	2200	1700	2200
	最大点強度	75	54	75	46	54	61
	破壊伸度	7	17	5	3	7	4
折り曲げ白化		無し	無し	無し	無し	有り	有り

産業上の利用可能性

[0184] 本発明の樹脂組成物は、本発明の共重合体を構成成分として含有するので、溶融成形性に優れている。

さらに、本発明の成形体は、前記樹脂組成物を成形してなるので、耐衝撃性および広い使用温度域での透明性に優れている。

請求の範囲

[請求項1] 質量平均分子量 (Mw) が、240,000以上3,500,000以下であり、

アクリレート (B1) に由来する構造単位及び芳香族ビニル (B2) に由来する構造単位を含み、分岐構造を有する、共重合体。

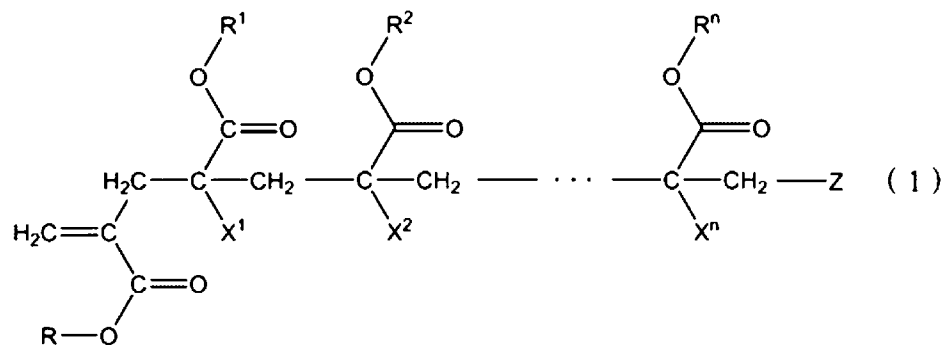
[請求項2] 前記分岐構造が、前記アクリレート (B1) に由来する構造単位、及び前記芳香族ビニル (B2) に由来する構造単位を含む、請求項1に記載の共重合体。

[請求項3] 前記共重合体の主鎖構造が、前記アクリレート (B1) に由来する構造単位、及び前記芳香族ビニル (B2) に由来する構造単位を含む、請求項1又は2に記載の共重合体。

[請求項4] 前記共重合体が、マクロモノマー (A) に由来する構造単位を含み、

前記マクロモノマー (A) が下記一般式 (1) で表される、請求項1～3のいずれか一項に記載の共重合体。

[化1]



[式 (1) 中、R 及び R¹～Rⁿは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を示す。X¹～Xⁿは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。Zは、末端基を示す。nは、2～10,000の自然数を示す。]

[請求項5] 前記マクロモノマー (A) に由来する構造単位が、前記マクロモノマー (A) に由来する構造単位の総質量100質量%に対して、メチ

ルメタクリレート由来の繰り返し単位を80質量%以上含む、請求項4に記載の共重合体。

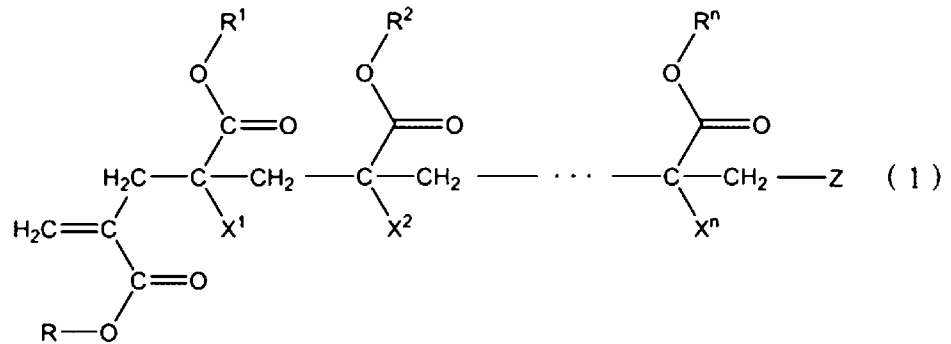
[請求項6]

下記一般式(1)で表されるマクロモノマー(A)に由来する構造単位と、前記マクロモノマー(A)と共重合可能なモノマー(B)に由来する構造単位とを含む共重合体であって、

前記共重合体の質量平均分子量(Mw)が、240,000以上3,500,000以下であり、

前記モノマー(B)に由来する構造単位が、アクリレート(B1)に由来する構造単位と、芳香族ビニル(B2)に由来する構造単位を含む、共重合体。

[化2]



[式(1)中、R及びR¹~Rⁿは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を示す。X¹~Xⁿは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。Zは、末端基を示す。nは、2~10,000の自然数を示す。]

[請求項7]

前記マクロモノマー(A)に由来する構造単位が、前記マクロモノマー(A)に由来する構造単位の総質量100質量%に対して、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位を80質量%以上含む、請求項4~6のいずれか一項に記載の共重合体。

[請求項8]

前記マクロモノマー(A)の、質量平均分子量(Mw)が、10,000以上100,000以下である、請求項4~7のいずれか一項に記載の共重合体。

[請求項9] 前記マクロモノマー (A) の、質量平均分子量 (Mw) が、30,000以上100,000以下である、請求項4~8のいずれか一項に記載の共重合体。

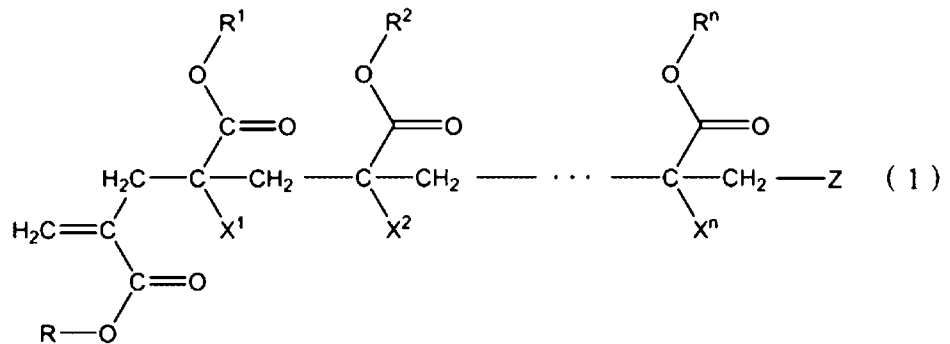
[請求項10] 前記アクリレート (B1) が、前記アクリレート (B1) の単独重合体のガラス転移温度 (Tg) が0℃未満である、請求項1~9のいずれか一項に記載の共重合体。

[請求項11] 重合性組成物 (X) と重合開始剤を含む混合物を重合反応させる工程を含む、共重合体の製造方法であって、

前記重合性組成物 (X) が下記一般式 (1) で表されるマクロモノマー (A) と、マクロモノマー (A) と共重合可能なコモノマー (B) からなり、

前記コモノマー (B) が、アクリレート (B1) と、芳香族ビニル (B2) を含む、共重合体の製造方法。

[化3]



[式 (1) 中、R 及び R¹~Rⁿは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を示す。X¹~Xⁿは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。Zは、末端基を示す。nは、2~10,000の自然数を示す。]

[請求項12] 前記マクロモノマー (A) が、前記マクロモノマー (A) の総質量100質量%に対して、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位を80質量%以上含む、請求項11に記載の共重合体の製造方法。

[請求項13] 前記マクロモノマー (A) の、質量平均分子量 (Mw) が、10,0

00以上100, 000以下である、請求項11又は12に記載の共重合体の製造方法。

[請求項14] 前記アクリレート (B1) が、前記アクリレート (B1) の単独重合体のガラス転移温度 (T_g) が0℃未満である、請求項11～13のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

[請求項15] 前記マクロモノマー (A) を懸濁重合で製造する工程と、前記共重合体を懸濁重合で製造する工程を、同一反応容器内で行うことを特徴とする、請求項11～14のいずれか一項に記載の共重合体の製造方法。

[請求項16] (メタ) アクリル系重合体 (M) と、請求項1～10のいずれか一項に記載の共重合体を含有する樹脂組成物であって、

前記 (メタ) アクリル系重合体 (M) が、前記 (メタ) アクリル系重合体 (M) の総重量100質量%に対して、メチルメタクリレート由来の繰り返し単位を80質量%以上含む、樹脂組成物。

[請求項17] 前記樹脂組成物の総質量100質量%に対して、前記 (メタ) アクリル系重合体 (M) を10質量%以上99質量%以下、前記共重合体を1質量%以上90質量%以下含有する、請求項16に記載の樹脂組成物。

[請求項18] 前記樹脂組成物が、射出成形又は押出し成形に用いられる成形材料である、請求項16又は17に記載の樹脂組成物。

[請求項19] 前記樹脂組成物が、押出フィルム成形に用いられる成形材料である、請求項16又は17に記載の樹脂組成物。

[請求項20] 請求項16～19のいずれか一項に記載の樹脂組成物を射出成形又は押出し成形してなる成形体。

[請求項21] 請求項19に記載の樹脂組成物を押出し成形してなる、フィルム状成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/011946

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C08F265/04(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, C08F290/04(2006.01)i, C08F220/12(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, C08L33/12(2006.01)i FI: C08F220/12, C08L33/06, C08L33/12, C08F290/04, C08F265/06, C08F265/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08F265/04, C08F265/06, C08F290/04, C08F220/12, C08L33/06, C08L33/12</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2021</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2021</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2021</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CPlus/REGISTRY (STN)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021	Registered utility model specifications of Japan	1996-2021	Published registered utility model applications of Japan	1994-2021										
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996																			
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021																			
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021																			
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021																			
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 3-163103 A (TOAGOSEI CHEM IND CO., LTD.) 15 July 1991 (1991-07-15), claims, examples 1, 2</td> <td>1-3, 10 4-9, 11-21</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2015-131947 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 23 July 2015 (2015-07-23), claims, examples</td> <td>1-15 16-21</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2018-159010 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 11 October 2018 (2018-10-11), claims, paragraphs [0044], [0062]</td> <td>16-21 1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-099728 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 24 June 2019 (2019-06-24), entire text</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-193468 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 06 December 2018 (2018-12-06), entire text</td> <td>1-21</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	JP 3-163103 A (TOAGOSEI CHEM IND CO., LTD.) 15 July 1991 (1991-07-15), claims, examples 1, 2	1-3, 10 4-9, 11-21	X Y	JP 2015-131947 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 23 July 2015 (2015-07-23), claims, examples	1-15 16-21	Y A	JP 2018-159010 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 11 October 2018 (2018-10-11), claims, paragraphs [0044], [0062]	16-21 1-15	A	JP 2019-099728 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 24 June 2019 (2019-06-24), entire text	1-21	A	JP 2018-193468 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 06 December 2018 (2018-12-06), entire text	1-21
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X A	JP 3-163103 A (TOAGOSEI CHEM IND CO., LTD.) 15 July 1991 (1991-07-15), claims, examples 1, 2	1-3, 10 4-9, 11-21																		
X Y	JP 2015-131947 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 23 July 2015 (2015-07-23), claims, examples	1-15 16-21																		
Y A	JP 2018-159010 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 11 October 2018 (2018-10-11), claims, paragraphs [0044], [0062]	16-21 1-15																		
A	JP 2019-099728 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 24 June 2019 (2019-06-24), entire text	1-21																		
A	JP 2018-193468 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 06 December 2018 (2018-12-06), entire text	1-21																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>																
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>																			
<p>Date of the actual completion of the international search 26 April 2021</p>		<p>Date of mailing of the international search report 18 May 2021</p>																		
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/011946

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 2019/103102 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 31 May 2019 (2019-05-31), entire text	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/011946

JP 3-163103 A	15 July 1991	US 5179158 A	claims, examples
JP 2015-131947 A	23 July 2015	(Family: none)	
JP 2018-159010 A	11 October 2018	(Family: none)	
JP 2019-099728 A	24 June 2019	(Family: none)	
JP 2018-193468 A	06 December 2018	(Family: none)	
WO 2019/103102 A1	31 May 2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 265/04(2006.01)i; C08F 265/06(2006.01)i; C08F 290/04(2006.01)i; C08F 220/12(2006.01)i; C08L 33/06(2006.01)i; C08L 33/12(2006.01)i FI: C08F220/12; C08L33/06; C08L33/12; C08F290/04; C08F265/06; C08F265/04</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F265/04; C08F265/06; C08F290/04; C08F220/12; C08L33/06; C08L33/12</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021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 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>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)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X A	JP 3-163103 A（東亜合成化学工業株式会社）15.07.1991（1991 - 07 - 15） 特許請求の範囲, 実施例1, 2	1-3, 10 4-9, 11-21								
X Y	JP 2015-131947 A（三菱レイヨン株式会社）23.07.2015（2015 - 07 - 23） 特許請求の範囲, 実施例	1-15 16-21								
Y A	JP 2018-159010 A（三菱ケミカル株式会社）11.10.2018（2018 - 10 - 11） 特許請求の範囲, 段落0044, 段落0062	16-21 1-15								
A	JP 2019-099728 A（三菱ケミカル株式会社）24.06.2019（2019 - 06 - 24） 全文	1-21								
A	JP 2018-193468 A（三菱ケミカル株式会社）06.12.2018（2018 - 12 - 06） 全文	1-21								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p>									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	<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>									
“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>“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>									
“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>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
“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										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
26.04.2021	18.05.2021									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	岸 智之 4J 4427									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/011946

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 3-163103 A	15.07.1991	US 5179158 A claims, examples	
JP 2015-131947 A	23.07.2015	(ファミリーなし)	
JP 2018-159010 A	11.10.2018	(ファミリーなし)	
JP 2019-099728 A	24.06.2019	(ファミリーなし)	
JP 2018-193468 A	06.12.2018	(ファミリーなし)	
WO 2019/103102 A1	31.05.2019	(ファミリーなし)	