

(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
2018年4月5日(05.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/062475 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 33/04 (2006.01) C08K 5/5333 (2006.01)
B29C 39/02 (2006.01) B29K 33/00 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
C08F 230/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/035453

(22) 国際出願日: 2017年9月29日(29.09.2017)

(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 2016-194925 2016年9月30日(30.09.2016) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津16
2番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 福本 隆司 (FUKUMOTO, Takashi);
〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番28号株
式会社クラレ内 Niigata (JP). 阿部 達 (ABE,

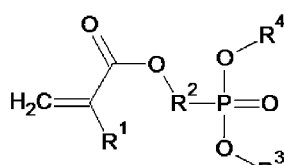
Toru); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番2
8号 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 渡邊 健
治(WATANABE, Kenji); 〒9592691 新潟県胎内
市倉敷町2番28号 株式会社クラレ内 Niigata
(JP). 岡部 史彦(OKABE, Fumihiko); 〒9592691
新潟県胎内市倉敷町2番28号 株式会社ク
ラレ内 Niigata (JP). 中原 淳裕(NAKAHARA,
Atsuhiko); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番
28号 株式会社クラレ内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 菊間 忠之 (KIKUMA, Tadayuki);
〒1080073 東京都港区三田三丁目7番1
6号 御田八幡ビル401 菊間川北
特許事務所 Tokyo (JP).

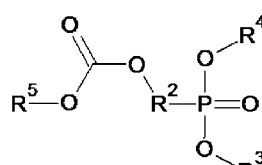
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: COPOLYMER COMPOSITION HAVING PHOSPHONATE GROUP

(54) 発明の名称: ホスホネート基を有する共重合体組成物



(1)



(2)

(57) Abstract: A copolymer composition containing: 100 parts by mass of a copolymer that has structural units derived from a monomer represented by formula (1) and structural units derived from another radical polymerizable monomer, the copolymer containing 0.5-6.0% by mass of phosphorus atoms derived from the monomer represented by formula (1); and 0.01-7.0 parts by mass of a compound represented by formula (2). (In formula (1), R¹ represents a hydrogen atom or a methyl group, R² represents a C1-4 alkylene group, and R³ and R⁴ each independently represent a hydrogen atom or a C1-10 alkyl group.) (In formula (2), R² represents a C1-4 alkylene group, R³ and R⁴ each independently represent a hydrogen atom or a C1-10 alkyl group, and R⁵ represents a C-10 alkyl group.)

(57) 要約: 式(1)で表される単量体に由来する構造単位と、それ以外のラジカル重合性単量体に由来する構造単位とを有し、且つ式(1)で表される単量体に由来するリン原子を0.5~6.0質量%で含有する共重合体100質量部、および式(2)で表される化合物0.01~7.0質量部を含有する共重合体組成物。(式(1)中、R¹は水素原子またはメチル基を示し、R²は炭素数1~4のアルキレン基を示し、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~10のアルキル基を示す。)(式(2)中、R²は炭素数1~4のアルキレン基を示し、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~10のアルキル基を示し、R⁵は炭素数1~10のアルキル基を示す。)

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：ホスホネート基を有する共重合体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、共重合体組成物に関する。より詳細に、本発明は、難燃性能と高いガラス転移温度を有し、かつ成形加工が容易な共重合体組成物に関する。

背景技術

[0002] 透明性に優れる樹脂は、光学部材、照明器具部材、看板、装飾部材等の用途に用いられている。これらの用途において難燃性を求められることがある。難燃性を高めるために、樹脂と塩基性炭酸マグネシウムなどの無機化合物とを含有する樹脂組成物が提案されている（例えば特許文献1参照）。しかしながら、この樹脂組成物は、通常、透明性が低いため、光学材料などの高い透明性を求められる用途には適さない。

[0003] 難燃性を高めるために、樹脂にリン酸エステルや含ハロゲン縮合リン酸エステルを配合してなる樹脂組成物が提案されている（例えば特許文献2、3、4参照）。しかしながら、これらの樹脂組成物は、使用経過に伴って、配合したリン酸エステルや含ハロゲン縮合リン酸エステルが表面に滲出(bleed out)を起こして、表面白化や難燃性低下を引き起こすことがある。また、含ハロゲン縮合リン酸エステルを含有する樹脂組成物は、燃焼時にハロゲンガスを発生するおそれがある。

[0004] また、ホスホネート系単量体やリン酸エステル系単量体を（メタ）アクリル酸アルキルエステルと共重合してなる共重合体が提案されている（特許文献5、6、7および8、非特許文献1および2参照）。これらの共重合体は高い難燃性と高いガラス転移温度を両立し得る。しかしながら、これらの共重合体は、比較例1に示すように、成形性が低い。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭61－141759号公報

特許文献2：特開昭59－41349号公報

特許文献3：特開平9－302191号公報

特許文献4：特開平9－169882号公報

特許文献5：特開平10－77308号公報

特許文献6：特開2003－137915号公報

特許文献7：WO2014／125555A1

特許文献8：WO2016／024614A1

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Polymer Degradation and Stability, Vol. 70, 2000, p425-436.

非特許文献2：Polymer Degradation and Stability, Vol. 74, 2001, p441-447.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

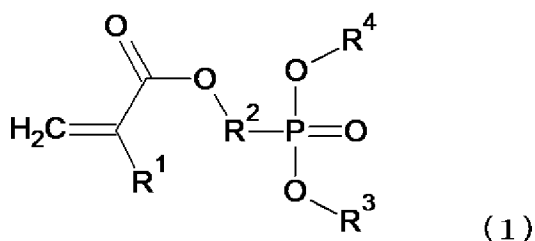
[0007] 本発明の課題は、難燃性能と高いガラス転移温度を有し、かつ成形加工が容易な共重合体組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

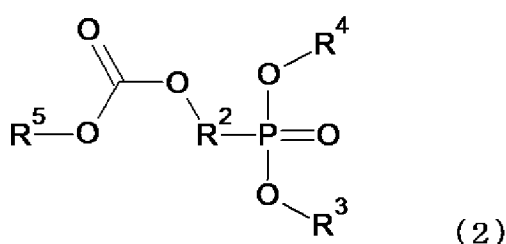
[0008] 上記課題を解決するために鋭意検討した結果、以下の態様を包含する本発明を完成するに至った。

〔1〕 式（1）で表される単量体に由来する構造単位と、それ以外のラジカル重合性単量体に由来する構造単位とを有し、且つ式（1）で表される単量体に由来するリン原子を0.5～6.0質量%含有する共重合体100質量部、および

式（2）で表される化合物0.01～7.0質量部を含有する共重合体組成物。



(式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示す。)



(式(2)中、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示し、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

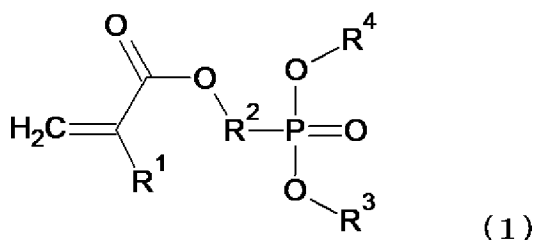
[0009]〔2〕 前記ラジカル重合性単量体の少なくとも1つが(メタ)アクリル酸エステルである〔1〕に記載の共重合体組成物。

〔3〕 前記の〔1〕または〔2〕に記載の共重合体組成物を含有してなる成形体。

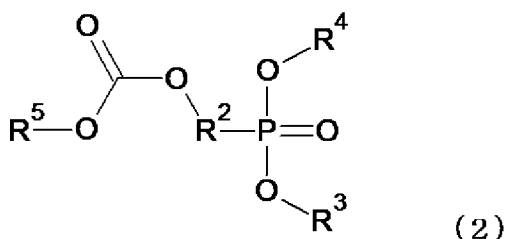
〔4〕 セルキャスト板である〔3〕に記載の成形体。

[0010]〔5〕 式(2)で表される化合物の存在下で、式(1)で表される単量体およびそれ以外のラジカル重合性単量体を共重合することを含む、〔1〕または〔2〕に記載の共重合体組成物を製造する方法。

[0011]〔6〕 式(1)で表される単量体100質量部および式(2)で表される化合物0.1～30質量部を含有する単量体組成物。

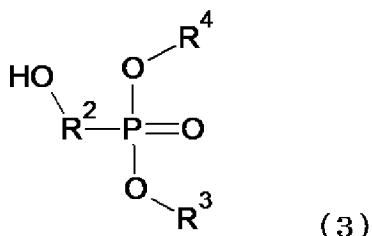


(式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示す。)

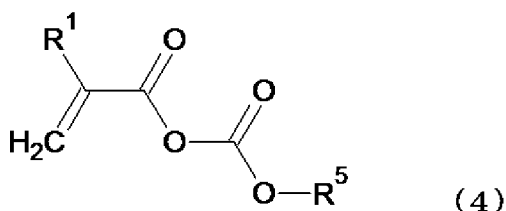


(式(2)中、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示し、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[0012] [7] 式(3)で表される化合物と式(4)で表される化合物とを反応させることを含む、[6]に記載の単量体組成物を製造する方法。



(式(3)中、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示す。)



(式(4)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

発明の効果

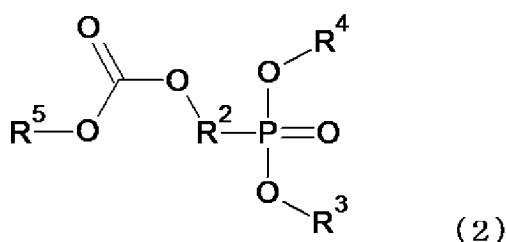
[0013] 本発明の共重合体組成物は、難燃性に優れるとともに、高いガラス転移温度を有し、かつ成形加工が容易であるため、様々な用途に使用することができる。さらに、本発明の共重合体組成物は、ヘイズが低く、透明性に優れる

。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の共重合体組成物は、化合物（Ａ）と共重合体（Ｂ）とを含有するものである。化合物（Ａ）の含有量は共重合体（Ｂ）１００質量部に対して、好ましくは０．０１～７．０質量部、より好ましくは０．１～５．０質量部、さらに好ましくは０．３～３．０質量部、よりさらに好ましくは０．５～２．５質量部である。化合物（Ａ）の含有量が上記範囲内にある場合、共重合体組成物の成形性、難燃性が向上する。

[0015] 化合物（Ａ）は、式（２）で表される化合物である。



式（２）中の R^2 は炭素数１～４のアルキレン基を示す。アルキレン基は２価の炭化水素基である。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基（別名：ジメチレン基）、トリメチレン基、プロピレン基（別名：プロパン－１，２－ジイル基）、テトラメチレン基、ブタン－１，２－ジイル基、ブタン－１，３－ジイル基などが挙げられる。これらのうち経済性の観点から、メチレン基またはエチレン基が好ましい。

[0016] 式（２）中の R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数１～１０のアルキル基を示す。式（２）中の R^5 は炭素数１～１０のアルキル基を示す。アルキル基としては、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、*s*－ブチル基、*t*－ブチル基、*n*－ペンチル基、*i*－ペンチル基、ネオペンチル基、２－メチルブチル基、２，２－ジメチルプロピル基、*n*－ヘキシル基、*i*－ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。これらの中で高い難燃性を発現するという観点から、エチル基が好ましい。

[0017] 化合物（Ａ）の具体例としては、（メトキシカルボニルオキシ）メチルホ

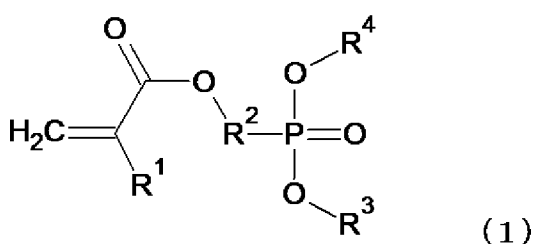
スホン酸ジメチル、（エトキシカルボニルオキシ）メチルホスホン酸ジエチル（別名：ジエチル(((エトキシカルボニル)オキシ)メチル)ホスホネート）、（*i*-プロピルオキシカルボニルオキシ）メチルホスホン酸ジ*i*-プロピル、（*n*-ブトキシカルボニルオキシ）メチルホスホン酸ジ*n*-ブチル、2-（メトキシカルボニルオキシ）エチルホスホン酸ジメチル、2-（エトキシカルボニルオキシ）エチルホスホン酸ジエチル、2-（*i*-プロピルオキシカルボニルオキシ）エチルホスホン酸ジ*i*-プロピル、2-（*n*-ブトキシカルボニルオキシ）エチルホスホン酸ジ*n*-ブチル、3-（メトキシカルボニルオキシ）プロピルホスホン酸ジメチル、3-（エトキシカルボニルオキシ）プロピルホスホン酸ジエチル、3-（*i*-プロピルオキシカルボニルオキシ）プロピルホスホン酸ジ*i*-プロピル、3-（*n*-ブトキシカルボニルオキシ）プロピルホスホン酸ジ*n*-ブチル、4-（メトキシカルボニルオキシ）メチルホスホン酸ジメチル、4-（エトキシカルボニルオキシ）ブチルホスホン酸ジエチル、4-（*i*-プロピルオキシカルボニルオキシ）ブチルホスホン酸ジ*i*-プロピル、4-（*n*-ブトキシカルボニルオキシ）ブチルホスホン酸ジ*n*-ブチルなどが挙げられる。これらの中で、高い難燃性と良好な成形加工性を発現するという観点から、（エトキシカルボニルオキシ）メチルホスホン酸ジエチル（略称：DEECOMP O）、2-（エトキシカルボニルオキシ）エチルホスホン酸ジエチル、3-（エトキシカルボニルオキシ）プロピルホスホン酸ジエチル、4-（エトキシカルボニルオキシ）ブチルホスホン酸ジエチルが好ましい。

[0018] 化合物（A）は、その製造方法によって、特に制限されない。化合物（A）は、例えば、ジアルキル（ヒドロキシアルキル）ホスホネート（例えば、式（3）参照）とアルキルカルボノハライド（alkyl carbonohalide；別名：ハロゲノギ酸アルキル；例えば、式（7）参照）との縮合反応、式（3）で表される化合物（以下、化合物(3)という。）と式（4）で表される化合物（以下、化合物(4)という。）との反応（式(B)）、化合物(3)と式（7）で表される化合物（以下、化合物(7)という。）と（メタ）アクリル酸との反応

などによって得ることができる。後述するように、これらのち、単量体(I)と化合物(A)とを同時に生成させることができるという観点から、化合物(3)と化合物(4)との反応(式(B))、化合物(3)と化合物(7)と(メタ)アクリル酸との反応が好ましい。

[0019] 共重合体(B)は、単量体(I)に由来する構造単位(以下、構造単位(I)という。)と単量体(II)に由来する構造単位(以下、構造単位(II)という。)とを有する。

[0020] 単量体(I)は、式(1)で表される単量体である。



[0021] 式(1)中のR¹は、水素原子またはメチル基を示す。

式(1)中のR²は、炭素数1～4のアルキレン基を示す。アルキレン基は2価の炭化水素基である。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基(別名:ジメチレン基)、トリメチレン基、プロピレン基(別名:プロパン-1,2-ジイル基)、テトラメチレン基、ブタン-1,2-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基などが挙げられる。これらのうち経済性の観点から、メチレン基またはエチレン基が好ましい。

[0022] 式(1)中のR³およびR⁴は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示す。該アルキル基としては、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、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、2,2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。これらの中で高い難燃性を発現するという観点からエチル基が好ましい。

[0023] 単量体(I)としては、例えば、ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート(別名:メタクリロイルオキシメチルホスホン酸ジエチル、略称:

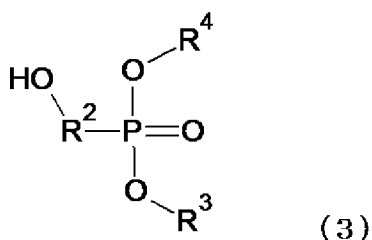
DEMMP O)、ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート、ジエチル 1-メタクリロイルオキシエチルホスホネート、ジメチル 3-メタクリロイルオキシプロピルホスホネート、ジメチル 2-メタクリロイルオキシプロピルホスホネート、ジメチル 4-メタクリロイルオキシブチルホスホネート、ジメチル 3-メタクリロイルオキシブチルホスホネート、ジメチル 2-メタクリロイルオキシブチルホスホネート；ジエチルアクリロイルオキシメチルホスホネート、ジエチル 2-アクリロイルオキシエチルホスホネート、ジメチル 3-アクリロイルオキシプロピルホスホネート、ジメチル 2-アクリロイルオキシプロピルホスホネート、ジメチル 4-アクリロイルオキシブチルホスホネート、ジメチル 3-アクリロイルオキシブチルホスホネート、ジメチル 2-アクリロイルオキシブチルホスホネートなどが挙げられる。これらのうち、共重合体の難燃性を高める観点から、ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネートおよびジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネートが好ましい。これら単量体 (I) は 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] 単量体 (I) は、公知の合成反応によって得ることができる。例えば、ジアルキル (ヒドロキシアルキル) ホスホネート (例えば、式 (3) 参照) と (メタ) アクリル酸との脱水縮合反応、ジアルキル (ヒドロキシアルキル) ホスホネートと (メタ) アクリル酸エステルとのエステル交換反応、ジアルキル (ヒドロキシアルキル) ホスホネートと (メタ) アクリル酸ハライドとの縮合反応、ジアルキル (ヒドロキシアルキル) ホスホネートと無水 (メタ) アクリル酸との縮合反応、ジアルキル (ヒドロキシアルキル) ホスホネートと (メタ) アクリル酸および他のオキソ酸からなる酸無水物 (例えば、エチル (メタ) アクリロイルカーボネートなどのアルキル (メタ) アクリロイルカーボネート (例えば、式 (4) 参照) ； (メタ) アクリル酸メタンスルホン酸無水物などのアルキル (メタ) アクリロイルスルホネート (例えば、式 (5) 参照) ； (メタ) アクリル酸トルエンスルホン酸無水物などのアリール (メタ) アクリロイルスルホネート ； (メタ) アクリル酸ピバル酸無水物

などのカルボニル（メタ）アクリル酸無水物（carbonic (meth)acrylic acid anhydride；例えば、式（６）参照）など）との縮合反応、ジアルキル（ヒドロキシアルキル）ホスホネートとアルキルカルボノハライド（alkyl carbonohalidate；別名：ハロゲノギ酸アルキル；例えば、式（７）参照）若しくはアルキル水素カーボネート（alkyl hydrogen carbonate；別名：炭酸モノアルキルエステル）と（メタ）アクリル酸との反応などによって得ることができる。

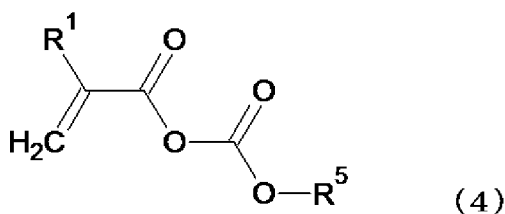
これらの中で、単量体（I）と化合物（A）とを含む単量体組成物を経済的に得ることができるなどの観点から、化合物(3)と化合物(4)との反応（式(B)）、または化合物(3)と化合物(7)と（メタ）アクリル酸との反応が好ましい。本発明の単量体組成物は、単量体（I）100質量部に対して化合物(A)0.1～30質量部、より好ましくは1～10質量部を含むものが好ましい。

[0025]



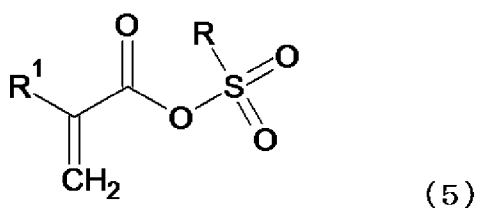
(式(3)中、R²は炭素数1～4のアルキレン基を示し、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[0026]



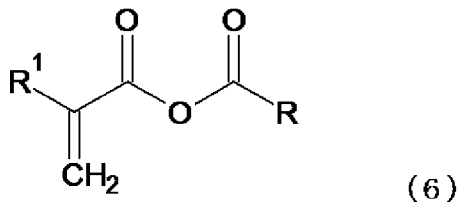
(式(4)中、R¹は水素原子またはメチル基を示し、R⁵は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[0027]



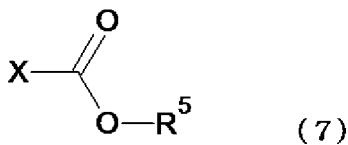
(式(5)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R は炭素数1～10のアルキル基などを示す。)

[0028]



(式(6)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R は炭素数4～10のアルキル基などを示す。)

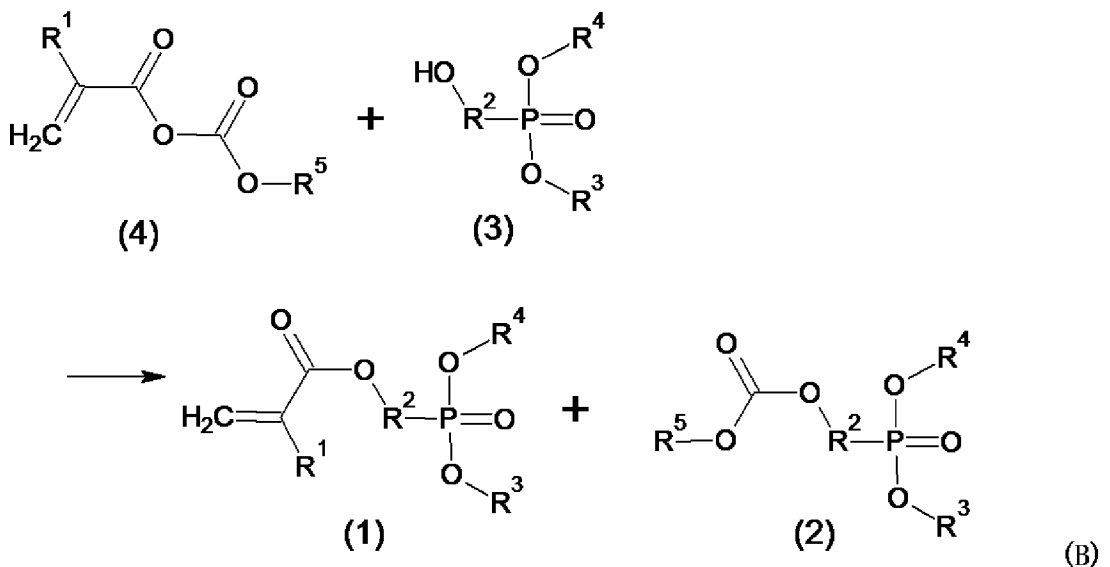
[0029]



(式(7)中、 X はハロゲン基を示し、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[0030] 化合物(3)と化合物(4)との反応(式(B)参照)は、例えば、化合物(3)と化合物(4)との混合物に塩基を添加する手法によって行うことができる。化合物(4)の使用量は、化合物(3)に対するモル比として、好ましくは1.0～3.0、より好ましくは1.0～1.5である。

[0031]

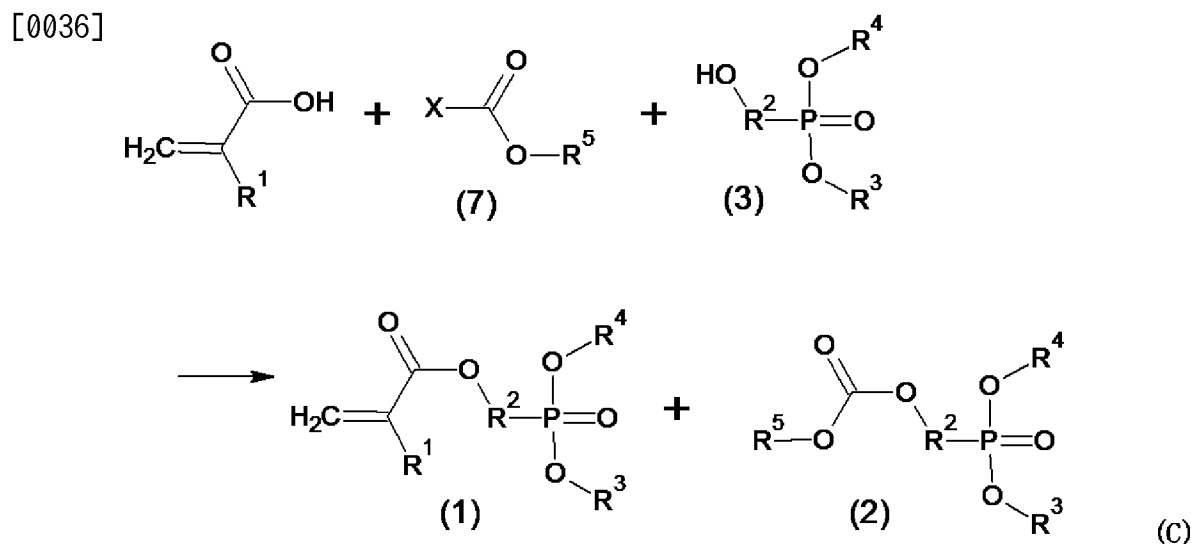
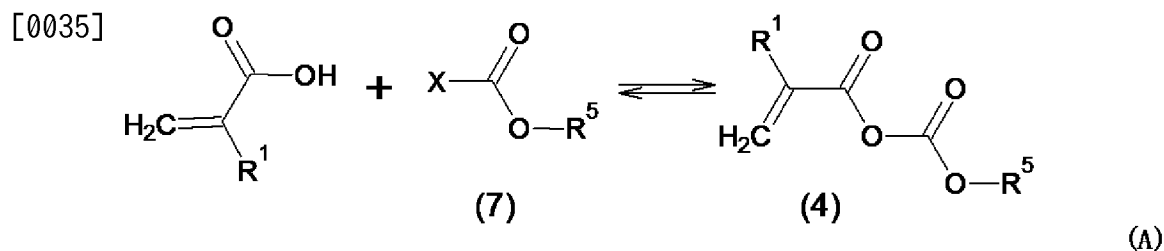


[0032] 化合物(3)としては、ジエチルヒドロキシメチルホスホネート(別名:ジエチルホスホノメタノール)、ジエチル2-ヒドロキシエチルホスホネート、

ジエチル 1-ヒドロキシエチルホスホネート、ジメチル 3-ヒドロキシプロピルホスホネート、ジメチル 2-ヒドロキシプロピルホスホネート、ジメチル 4-ヒドロキシブチルホスホネート、ジメチル 3-ヒドロキシブチルホスホネート、ジメチル 2-ヒドロキシブチルホスホネートなどを挙げることができる。

[0033] 化合物(4)としては、メチル（メタ）アクリロイルカーボネート、エチル（メタ）アクリロイルカーボネート、プロピル（メタ）アクリロイルカーボネート、i-プロピル（メタ）アクリロイルカーボネート、t-ブチル（メタ）アクリロイルカーボネート、i-ブチル（メタ）アクリロイルカーボネート、n-ブチル（メタ）アクリロイルカーボネート、s-ブチル（メタ）アクリロイルカーボネートなどを挙げることができる。

[0034] 化合物(3)と化合物(7)と（メタ）アクリル酸との反応は、式(A)で表される反応と式(B)で表される反応とが順に生じているか、または式(C)で表される反応が生じていると推測される。



[0037] 化合物(3)と化合物(7)と（メタ）アクリル酸との反応は、化合物(3)と化合

物(7)との混合物に(メタ)アクリル酸と塩基との混合物を添加する手法、化合物(7)に(メタ)アクリル酸と塩基との混合物を添加し、次いで化合物(3)を添加する手法、化合物(3)と化合物(7)と(メタ)アクリル酸との混合物に塩基を添加する手法などにより行うことができる。これらの中で、不要な不純物が少ないという観点から、化合物(7)に(メタ)アクリル酸と塩基との混合物を添加し、次いで化合物(3)を添加する手法が好ましい。

(メタ)アクリル酸の使用量は、化合物(3)に対するモル比として、好ましくは1.0～3.0、より好ましくは1.0～1.5である。

[0038] 化合物(7)としては、クロロギ酸メチル、クロロギ酸エチル(別名:クロロ炭酸エチル)、クロロギ酸n-プロピル、クロロギ酸i-プロピル、クロロギ酸n-ブチル、ブロモギ酸メチル、ブロモギ酸エチル、ブロモギ酸n-プロピル、ブロモギ酸i-プロピル、ブロモギ酸n-ブチルなどが挙げられる。入手容易性、低価格などの観点から、クロロギ酸メチル、クロロギ酸エチルが好ましい。化合物(7)の使用量は、(メタ)アクリル酸に対するモル比として、好ましくは1.0～3.0、より好ましくは1.0～1.5である。

[0039] 化合物(3)と化合物(4)との反応または化合物(3)と化合物(7)と(メタ)アクリル酸との反応に用いられる塩基としては、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジンなどの窒素含有有機塩基化合物;水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基化合物が挙げられ、窒素含有有機塩基化合物を用いることが好ましい。

化合物(3)と化合物(4)との反応における塩基の使用量は、化合物(3)に対するモル比として、好ましくは1.0～3.0、より好ましくは1.0～1.5である。

化合物(3)と化合物(7)と(メタ)アクリル酸との反応における塩基の使用量は、(メタ)アクリル酸に対するモル比として、好ましくは1.0～3.0、より好ましくは1.0～1.5である。

[0040] 化合物(3)と化合物(4)との反応または化合物(3)と化合物(7)と(メタ)ア

クリル酸との反応においては、溶媒を使用しても、使用しなくてもよい。使用し得る溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；アセトニトリル、ベンズニトリル、プロピオンニトリルなどのニトリル溶媒；テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、4-メチルテトラヒドロピランなどのエーテル溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼンなどの塩素系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタンなどの飽和炭化水素溶媒、などを挙げることができる。環境に対する影響、後処理の容易さなどの観点から、芳香族炭化水素溶媒、飽和炭化水素溶媒を使用することが好ましい。溶媒を使用する場合、溶媒の使用量は、特に制限されないが、化合物(3) 1質量部に対して、好ましくは1～100質量部、より好ましくは1～10質量部である。

[0041] 化合物(3)と化合物(4)との反応または化合物(3)と化合物(7)と(メタ)アクリル酸との反応を行っている間の温度は、好ましくは $-30\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-20\sim 120^{\circ}\text{C}$ である。

[0042] 上記反応の生成物である単量体(I)または化合物(A)は、再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフィー、抽出、洗浄、濃縮などの有機合成化学において通常行われる後処理によって精製することができる。

[0043] 共重合体(B)に含まれる構造単位(I)の量は、難燃性と耐熱性が両立されるという観点から、共重合体に含まれる全構造単位に対して、好ましくは1.8モル%以上28モル%以下、より好ましくは3.6モル%以上25モル%以下である。構造単位(I)の含有量が多いほど共重合体の難燃性が向上する傾向がある。構造単位(I)の含有量が少ないほど共重合体のガラス転移温度が高い傾向がある。

[0044] 単量体(II)は、単量体(I)以外のラジカル重合性単量体である。ラジカル重合性単量体としては、特に限定しないが、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレンなどのビニル芳香族炭化水素；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘプタン、ビ

ニルシクロヘプセン、ビニルノルボルネンなどのビニル脂環式炭化水素；無水マレイン酸、マレイン酸、イタコン酸などのエチレン性不飽和ジカルボン酸；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-オクテンなどのオレフィン；ブタジエン、イソプレン、ミルセンなどの共役ジエン；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルケトン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどを用いることができる。これらは1種を単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。なお、「(メタ)アクリル」は「メタクリルまたはアクリル」を意味する。これらの中で、(メタ)アクリル酸エステル、および(メタ)アクリル酸が透明性、難燃性、および耐候性の観点から好ましい。

特に2級および3級の炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルは、共重合体組成物が燃焼した時に、エステル基が分解して(メタ)アクリル酸に化成しやすい。(メタ)アクリル酸は、共重合体の吸水性および耐熱性を高める傾向がある。(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとを組合せて使用することで、耐熱性と吸水性と難燃性とが良好にバランスした共重合体組成物を得ることができる。

[0045] (メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸4-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-イソプロピルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-イソプロピルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-tert-ブチルシクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸アルキル置換単環脂肪族炭化水素エステル；(メタ)アクリル酸2-ノルボルニル、(メタ)アクリル酸2-メチル-2-ノルボルニル、(メタ)アクリル酸2-エチル-2-ノルボルニル、(メタ)アクリル酸2-イソボルニル、(メタ)アクリル酸2-メチル-2-イソボルニル、(メタ)アクリル酸2-エチル-2-イソボルニル、(メタ)アクリル酸8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル(別名：トリシク

ロデカニル（メタ）アクリレート）、（メタ）アクリル酸8-メチル-8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル、（メタ）アクリル酸8-エチル-8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル、（メタ）アクリル酸2-アダマンチル、（メタ）アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、（メタ）アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、（メタ）アクリル酸1-アダマンチル、（メタ）アクリル酸2-フェニル、（メタ）アクリル酸2-メチル-2-フェニル、（メタ）アクリル酸2-エチル-2-フェニル、（メタ）アクリル酸デカリン-1-イル、（メタ）アクリル酸デカリン-2-イルなどの（メタ）アクリル酸多環脂肪族炭化水素エステル；（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸s-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸1-メチルブチル、（メタ）アクリル酸2-メチルブチル、（メタ）アクリル酸1,1-ジメチルプロピル、（メタ）アクリル酸1,3-ジメチルブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルブチル、（メタ）アクリル酸2-メチルペンチルなどが挙げられる。これらの中で、経済性、透明性、難燃性の観点から、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸2-イソボルニル、（メタ）アクリル酸8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル、メタクリル酸4-t-ブチルシクロヘキシル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸s-ブチル、メタクリル酸t-ブチルがより好ましい。これらは単独で使用しても2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0046] 共重合体（B）に含まれる構造単位（II）の量は、難燃性と耐熱性が両立されるという観点から、共重合体に含まれる全構造単位に対して、好ましくは72モル%以上98.2モル%以下、より好ましくは75モル%以上96.4モル%以下である。

[0047] 共重合体（B）としては、例えば、メタクリル酸メチル／メタクリル酸／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸／ジエチル2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／アクリル酸／ジエチルメタクリロイル

オキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／アクリル酸／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 2-イソボルニル／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 2-イソボルニル／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 t-ブチル／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 t-ブチル／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 2-イソボルニル／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 2-イソボルニル／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 t-ブチル／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 t-ブチル／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル／メタクリル酸／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル／メタクリル酸／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル

酸メチル／メタクリル酸 2-イソボルニル／メタクリル酸／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 2-イソボルニル／メタクリル酸／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 t-ブチル／メタクリル酸／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 t-ブチル／メタクリル酸／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル／メタクリル酸／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル／メタクリル酸／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 2-イソボルニル／メタクリル酸／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 2-イソボルニル／メタクリル酸／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 t-ブチル／メタクリル酸／ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸メチル／メタクリル酸 t-ブチル／メタクリル酸／ジエチル 2-メタクリロイルオキシエチルホスホネート／アクリル酸メチル共重合体などが挙げられる。

[0048] 本発明に用いられる共重合体 (B) は、単量体 (I) に由来するリン原子の含有量が、共重合体 (B) に対して、好ましくは 0.5 質量%以上 6.0 質量%以下、より好ましくは 1.0 質量%以上 5.0 質量%以下である。リン原子の含有量がこの範囲にあると難燃性と耐熱性が良好にバランスした共重合体組成物を得ることができる。

[0049] 本発明に用いられる共重合体 (B) は、ガラス転移温度が、好ましくは 110～180℃、より好ましくは 120～165℃である。ガラス転移温度が低いほど共重合体組成物の耐熱性が低下する傾向があり、ガラス転移温度

が高いほど共重合体組成物が脆くなる傾向がある。なお、ガラス転移温度 (T_g) は、JIS K 7121 に準拠して、被測定物を 230°C まで一度昇温し、次いで室温まで冷却し、その後室温から 230°C までを $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させる条件にて、示差走査熱量測定器にて測定し DSC 曲線を作成し、2 回目の昇温時に測定される DSC 曲線から求められる中間点ガラス転移温度である。

[0050] 本発明に用いられる共重合体 (B) は、重量平均分子量 (M_w) の下限が、好ましくは 10 万、より好ましくは 15 万、さらに好ましくは 30 万である。共重合体 (B) の重量平均分子量の上限は特に制限されず、GPC によって測定不能なほどの高い分子量であってもよい。重量平均分子量がこの範囲にあると、共重合体組成物の耐衝撃性や靱性などが良好である。

[0051] 本発明に用いられる共重合体 (B) は、重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) の比 (以下、この比を「分子量分布」ということがある。) が、好ましくは 1.1 ~ 10.0、より好ましくは 1.5 ~ 5.0、特に好ましくは 1.6 ~ 3.0 である。分子量分布がこの範囲にあると、共重合体組成物の成形性や、該共重合体組成物から得られる成形体の耐衝撃性や靱性などが良好である。

なお、重量平均分子量および分子量分布は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) で測定した標準ポリスチレン換算の値である。かかる重量平均分子量および分子量分布は、重合開始剤および連鎖移動剤の種類や量などを調整することによって制御できる。

[0052] 共重合体 (B) は、単量体 (I) と単量体 (II) とを共重合させることによって、得られる。共重合の方法は、特に制限はなく、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法または溶液重合法などが挙げられる。また、セルキャスト重合法などのような反応成形法は、成形時に共重合体に掛かる熱を減らすことができ、イエロインデックスの小さい成形体を得ることができるので好ましい。共重合は重合開始剤の存在下に所定温度にて開始させることができる。また、必要に応じて連鎖移動剤を用いて、得られる共重合体の重量平均

分子量などを調節することができる。

[0053] 単量体 (I) および単量体 (II) は、光路長 3.2 mm において測定したイエロインデックスが、好ましくは 2 以下、より好ましくは 1 以下である。イエロインデックスが小さいほど共重合体 (B) の着色を抑制でき、共重合体組成物からなる厚さ 3.2 mm の試験片のイエロインデックスが低下する傾向がある。なお、単量体のイエロインデックスは、JIS Z 8722 に準拠して測定した値を元に JIS K 7373 に準拠して算出した黄色度の値である。

[0054] 共重合において用いられる重合開始剤は、反応性ラジカルを発生するものであれば特に限定されない。例えば、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1, 1-ビス (*t*-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物；2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) などのアゾ化合物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩が挙げられる。これらのうち、アゾ化合物が好ましい。これら重合開始剤は、1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、重合開始剤の添加量や添加方法などは、目的に応じて適宜設定すればよく特に限定されない。例えば、共重合に用いられる重合開始剤の量は、全単量体 100 質量部に対して、0.0001~0.2 質量部の範囲が好ましく、0.001~0.1 質量部の範囲がより好ましい。

[0055] 共重合において用いられる連鎖移動剤としては、*n*-オクチルメルカプタ

ン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス- (β -チオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートなどのアルキルメルカプタン類； α -メチルスチレンダイマー；テルピノレンなどが挙げられる。これらのうち *n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタンなどの単官能アルキルメルカプタンが好ましい。これら連鎖移動剤は、1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。連鎖移動剤の使用量は、全単量体 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 ~ 1 質量部、より好ましくは 0.02 ~ 0.8 質量部、さらに好ましくは 0.03 ~ 0.6 質量部である。

[0056] 共重合体 (B) の製造に使用される物質、具体的には、単量体 (I)、単量体 (II)、重合開始剤、連鎖移動剤などの物質を混合して該混合物を反応器に供してもよいし、共重合体 (B) の製造に使用される物質を別々に反応器に供してもよい。本発明においては共重合体 (B) の製造に使用される物質を混合して該混合物を反応器に供することが好ましい。かかる混合は、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

[0057] 共重合を行う際の温度は、好ましくは 0 ~ 200 °C、より好ましくは 20 ~ 180 °C である。また、共重合を行う時間は、反応規模に依存するが、経済性の観点から、好ましくは 0.1 ~ 20 時間、より好ましくは 0.5 ~ 10 時間である。また、共重合は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい

[0058] 共重合を行う際に、化合物 (A) を反応系に存在させてもよい。既に述べたとおり、化合物 (3) と化合物 (4) との反応または化合物 (3) と化合物 (7) と (メタ) アクリル酸との反応によって、単量体 (I) と化合物 (A) とが同時に生成する。単量体 (I) を単離せずに、単量体 (I) と化合物 (A) とを含有する単

量体組成物を共重合に供することによって、製造工程の簡略化ができる。なお、単量体(I)と化合物(A)とを含有する単量体組成物は、単量体(I) 100質量部に対して化合物(A)が0.1～100質量部含有するように調整することが好ましい。

[0059] 共重合終了後、公知の方法に従って、未反応の単量体および溶剤を除去することができる。また、共重合体を成形しやすくするために、公知の方法にて、粉粒化、ペレット化などしてもよい。

[0060] 本発明の共重合体組成物は、ガラス転移温度が、好ましくは90～170℃、より好ましくは100～160℃である。ガラス転移温度が低すぎると共重合体組成物からなる成形体の耐熱性が不足し、ガラス転移温度が高すぎると共重合体組成物からなる成形体が脆くなる。なお、ガラス転移温度はJIS K 7121に準拠して測定した値である。すなわち、本発明の共重合体組成物を230℃まで一度昇温し、次いで室温まで冷却し、その後室温から230℃までを10℃/分で昇温させる条件にて示差走査熱量測定法にてDSC曲線を測定し、2回目の昇温時に測定されるDSC曲線から求められる中間点ガラス転移温度を本発明のガラス転移温度とした。

[0061] 本発明の共重合体組成物は、必要に応じて各種の添加剤を含有してもよい。添加剤としては、酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、耐衝撃性改質剤、有機色素、光拡散剤、艶消し剤、蛍光体、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、無機充填剤、繊維などが挙げられる。このような各種添加剤の配合量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜に決定することができる。各添加剤の配合量は、それぞれ、共重合体組成物100質量部に対して、好ましくは0.001～5質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

[0062] 酸化防止剤は、酸素存在下においてそれ単体で樹脂の酸化劣化防止に効果を有するものである。例えば、リン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などが挙げられる。これらの酸化防止剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの

中、着色による光学特性の劣化防止効果の観点から、リン系酸化防止剤やヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、リン系酸化防止剤とヒンダードフェノール系酸化防止剤との併用がより好ましい。

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

[0063] リン系酸化防止剤としては、2，2－メチレンビス（4，6－ジｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト（ADEKA社製；商品名：アデカスタブHP－10）、トリス（2，4－ジｔ－ブチルフェニル）ホスファイト（BASF社製；商品名：IRUGAFOS168）、3，9－ビス（2，6－ジ－ｔ－ブチル－4－メチルフェノキシ）－2，4，8，10－テトラオキサ－3，9－ジホスファスピロ〔5.5〕ウンデカン（ADEKA社製；商品名：アデカスタブPEP－36）などが挙げられる。

[0064] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスリチルーテトラキス〔3－（3，5－ジ－ｔ－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（BASF社製；商品名IRGANOX1010）、オクタデシル－3－（3，5－ジ－ｔ－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート（BASF社製；商品名IRGANOX1076）などが挙げられる。

[0065] 熱劣化防止剤は、実質上無酸素の状態下で高熱にさらされたときに生じるポリマーラジカルを捕捉することによって共重合体の熱劣化を防止できるものである。

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

[0066] 紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する能力を有する化合物であり、主に光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有すると言われるものである。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾエート類、サリシレート類、シアノアクリレート類、蔞酸アニリド類、マロン酸エステル類、ホルムアミジン類などが挙げられる。これらの中でも、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、または波長380～450 nmにおけるモル吸光係数の最大値 $\epsilon_{\max}$ が $100 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤が好ましい。

[0067] ベンゾトリアゾール類は紫外線被照による着色などの光学特性低下を抑制する効果が高いので、本発明のフィルムを光学用途に適用する場合に用いる紫外線吸収剤として好ましい。ベンゾトリアゾール類としては、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール(BASF社製;商品名TINUVIN329)、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール(BASF社製;商品名TINUVIN234)、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェノール](ADEKA社製;LA-31)などが好ましい。

[0068] また、波長380～450 nmにおけるモル吸光係数の最大値 $\epsilon_{\max}$ が $1200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤は、得られるフィルムの変色を抑制できる。このような紫外線吸収剤としては、2-エチル-2'-エトキシオキサリアニリド(クラリアントジャパン社製;商品名サндеュボアVSU)などが挙げられる。

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

[0069] また、波長380 nm付近の波長を効率的に吸収したい場合は、トリアジン類の紫外線吸収剤が好ましく用いられる。このような紫外線吸収剤としては、2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-3-メチ

ルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン (ADEKA社製; LAF70) などが挙げられる。

[0070] 難燃剤としては、例えば、テトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルオキシド、臭素化ポリカーボネート等の有機ハロゲン系難燃剤；酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ホウ酸亜鉛、リン酸、無水オルトリン酸、トリクレジルホスフェート、ヒドロキシメチルジエチルホスホネート、4, 4' - ビス (ジフェニルホスホリル) - 1, 1' - ビフェニルを主成分とするビフェニル - 4, 4' - ジオール / フェノール / ホスホリル = トリクロライドの反応生成物 (例えばADEKA社製FP800) 等の非ハロゲン系難燃剤などが挙げられる。

[0071] 本発明の成形体は、本発明の共重合体組成物を含有して成るものである。本発明の成形体は、その製法において特に限定されず、例えばTダイ法 (ラミネート法、共押出法など)、インフレーション法 (共押出法など)、圧縮成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法、真空成形法、射出成形法 (インサート法、二色法、プレス法、コアバック法、サンドイッチ法など) などの溶融成形法ならびに溶液キャスト法などによって成形して得ることができる。また、本発明の成形体は、セルキャスト重合法などのような反応成形法によって得ることもできる。セルキャスト重合法は、単量体、重合開始剤およびその他の物質を含む原料液を所望の型に流し込み、その型内で重合反応を行って成形体を得ることができる方法である。これら成形方法のうち、生産性の高さ、コストなどの点から、Tダイ法、インフレーション法、射出成形法、セルキャスト重合法が好ましい。また、本発明の成形体、中でも好ましくはセルキャスト板は、その厚さに制限はない。前述の成形方法により、例えば10 μ m ~ 30mmの厚さのものも得ることができる。

[0072] 本発明の成形体は、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の共重合体組成物に他の重合体を混合して成形して得てもよい。かかる他の重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン - 1、ポリ - 4 - メチルペンテン - 1、ポリノルボルネンなどのポリオレフィン樹脂；エチレン系ア

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

[0073] また、本発明の成形体の製造においては、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種の添加剤を加えてもよい。

[0074] 本発明の成形体は、積層体の製造に用いてもよい。積層体は、本発明の成形体どうしを積層したものであってもよいし、本発明の成形体と他の素材とを積層したものであってもよい。

積層体の作製法は、特に制限されない。例えば、２種以上の重合体を同時に押出成形する方法（共押出法）；２以上の成形体を熱、超音波、高周波などで融着させる方法（融着法）；２以上の成形体を紫外線硬化性接着剤、熱硬化性接着剤、放射線硬化性接着剤などで接着する方法（接着法）；シートやフィルムなどを金型内にセットしそこに溶融した重合体を流し込んで成形する方法（インサート成形法）；他の基材を化学蒸着または物理蒸着によって堆積させる方法（蒸着法）；他の基材を含む塗料を塗布して膜を形成する方法（塗布法）等が挙げられる。また、融着法または接着法においては、融着させる面もしくは接着する面を、融着または接着の前に、公知のプライマーで表面処理してもよいし、コロナ放電処理、プラズマ処理などしてもよい。

[0075] 本発明の成形体に積層させる他の素材は、特に制限されず、積層体の用途に応じて適宜選定することができる。積層体を光学部品とする場合における他の素材は、特に制限されないが、例えば、ハードコート材、反射防止材、液晶、環状オレフィン系開環重合体もしくはその水素添加物、環状オレフィン系付加重合体、脂肪族系オレフィン樹脂、アクリル系重合体、ポリカーボネート系樹脂、液晶ポリマー、ソーダガラス、石英ガラスなどが挙げられる。

[0076] 本発明の成形体または該成形体を含む積層体には、その表面に印刷を施したり、切削加工やエンボス加工などによって表面を賦形したりすることができる。印刷や賦形をした後にインサート成形法などで他の素材と積層させると印刷や賦形によって形成された文字、模様、凹凸などが本発明の成形体と他の素材との間に封入される。本発明の成形体は透明性に優れるので封入された文字、模様、凹凸などを鮮明に観察することができる。

[0077] 本発明の成形体は、フィルムまたはシートであることが好ましい。一般にフィルムは厚さ0.001mm以上0.25mm以下の平面状成形体を指し、シートは厚さ0.25mm超の平面状成形体を指す。

[0078] 本発明の成形体は、その厚さが、好ましくは0.001mm以上300mm未満、より好ましくは0.005mm以上200mm未満、さらに好ましくは0.01mm以上30mm未満である。

[0079] 本発明の成形体は、透明性、難燃性、耐熱性に優れるので、光学分野、食品分野、医療分野、自動車分野、電気・電子分野などの多岐の分野で利用することができ、例えば、光学機器（顕微鏡、双眼鏡、カメラなど）用の各種光学部材（ファインダー、フィルター、プリズム、フレネルレンズなど）、表示機器（テレビ、タッチパネル、パソコン、携帯端末など）用の各種光学部材（導光フィルム・シート、位相差フィルム・シート、偏光フィルム・シート、偏光板保護フィルム・シート、光拡散フィルム・シート、プリズムフィルム・シート、反射フィルム・シート、反射防止フィルム・シート、視野角拡大フィルム・シート、防眩フィルム・シート、輝度向上フィルム・シー

ト、前面板など）、光スイッチ、光コネクタなどの光学部材；照明カバーなどの照明部材などに有用である。また、家屋用部品（屋根、窓、雨どい、壁など）、再帰反射フィルム・シート、農業用フィルム・シート、看板（ガソリンスタンド看板、表示板、店舗看板など）、装飾部材、防音壁などの屋外で使用される用途に有用である。さらに、駅構内やビル、住宅などの屋内向けの看板、建材などに有用である。

[0080] 以下、実施例を示して、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明はこれら実施例によって限定されない。なお、特記がない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」をそれぞれ意味する。

共重合体および成形体の物性値等は以下の方法によって測定した。

[0081] [全光線透過率]

実施例等で得られた3.2mm厚の試験片について、JIS K 7361-1に準じて、村上色彩研究所製、HR-100（品番）を用いて、光路長3.2mmにおける全光線透過率（ T_{all} ）を測定した。

[0082] [ヘイズ]

実施例等で得られた3.2mm厚の試験片について、JIS K 7136に準拠して、ヘイズメータ（村上色彩研究所製、HM-150）を用いて光路長3.2mmにおけるヘイズ（H）を測定した。

[0083] [イエロインデックス]

実施例等で得られた3.2mm厚の試験片について、日本電色工業株式会社製の測色色差計ZE-2000を用い、JIS Z 8722に準拠して色に関する特性を測定した。この測定値に基づきJIS K 7373に準拠して、黄色度（イエロインデックス（YI））を算出した。

[0084] [ガラス転移温度]

実施例等で得られた3.2mm厚の試験片を、JIS K 7121に準拠して、230℃まで一度昇温し、次いで室温まで冷却し、その後室温から230℃までを10℃/分で昇温させる条件にて示差走査熱量測定法にてDSC曲線を測定した。2回目の昇温時に測定されるDSC曲線から求められる中

間点ガラス転移温度を本発明におけるガラス転移温度（ T_g ）として採用した。ここでは、測定装置として島津製作所製DSC-50（品番）を用いた。

[0085] [成形性]

135℃に加熱した1対の平板金型間に実施例等で得られた3.2mm厚の試験片をセットして0.95MPaの圧力にて900秒間真空加圧成形した。

なお、1対の平板金型は、一方の面の全面に、深さ2μmおよび直径5μmの凹部が、縦横50μmの間隔で均等に設けられており、もう一方の面の全面が鏡面仕上げされていた。

加圧によって金型の凹部に樹脂が完全に充填されるかまたは金型を離したときに形成された凸部がもぎ取られないかを、前記真空加圧成形で得られたシートの表面の凸部を顕微鏡観察して以下の指標にて評価した。

A：全ての凸部に欠けが無い。

B：少なくとも一つの凸部に欠けが有る。

[0086] [難燃性評価1（UL94）]

実施例等で得られた3.2mm厚の試験片を、23℃、50%RHの環境下に48時間静置した。UL94V試験に準拠し、垂直に保持した試験片にバーナーで10秒間2回接炎した。それぞれの残炎時間とドリップ性によって難燃性を評価した。なお、難燃性が非常に低く、UL94V試験の規格外となったものは「BS」（Below Standard）とした。

[0087] [難燃性評価2（耐燃性）]

JIS K 6911（1995）5.24 耐燃性A法に準拠して、耐燃性の評価を行った。

実施例等で得られたシートから長さ約127mm×幅12.7mm×厚さ3.2mmの試験片を切出した。

該試験片の一端（自由端）から25mm及び100mmの箇所に標線を付けた。バーナーを傾斜角30度の支持台に載せ、鉛直線に対し30度傾斜し

た状態に保持した。空気の流れを感じない室内で、試験片の長さ方向が水平に、幅方向が水平に対して 45° の角度に、試験片下端がバーナー青色炎の先端高さとなるように、一方の端をつかみ具を具備した実験用スタンドに保持した。試験片の自由端の下端に、バーナー青色炎の先端を 30° の角度を保持して 30 秒間接触させ、炎を取り去ると同時にストップウォッチを始動させた。炎は試験片から 450 mm 以上離しておき、試験片の炎が消えたときストップウォッチを止め、その時間を秒単位で読み取り、燃焼時間とした。このとき、試験片の炎が 180 秒間以上消えない場合は「可燃」とした。消火後、試験片の燃焼した長さを下端で測り、燃焼距離をミリメートル (mm) 単位で測定した。燃焼距離が 25 mm 以下の場合は「不燃」、 25 mm を超え 100 mm 以下の場合は「自消」とした。

[0088] 実施例等で使用した化合物などを以下の略称で示す。

MMA : メタクリル酸メチル

MA : アクリル酸メチル

MAA : メタクリル酸

DEMMP O : ジエチルメタクリロイルオキシメチルホスホネート (別名 : メタクリロイルオキシメチルホスホン酸ジエチル)

DEECOMP O : ジエチル(((エトキシカルボニル)オキシ)メチル)ホスホネート

TCDMA : トリシクロデカニルメタクリレート (別名 : メタクリル酸 8-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカニル)

PH-C : 1, 1-ジ (tert ブチルペルオキシ) シクロヘキサン (日油社製 ; パーヘキサ C)

AIBN : 2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (和光純薬製 ; AIBN)

[0089] 製造例 1

窒素置換されたフラスコに、クロロ炭酸エチル (別名 : クロロギ酸エチル) 72.4 部、トルエン 175 部および 6-tert-ブチル-2, 4-キ

シレノール 0.0011 部を仕込み、内温を 30℃ に調整した。滴下ロートから MAA62.0 部およびトリエチルアミン 78.2 部の混合物を 1 時間かけて滴下した。次いで滴下ロートからジエチルホスホノメタノール（別名：ジエチルヒドロキシメチルホスホネート）100 部を 1 時間かけて滴下した。その後、30℃ にて 16 時間攪拌して反応させた。得られた液を濾過しトリエチルアミン塩酸塩を除去した。濾液に水 200 部を添加して攪拌した。その後、分液ロートを用いて水層を除去した。残された有機層に 6-tert-butyl-2,4-dichlorophenol 0.0011 部を添加した。その後、減圧下でトルエンを留去して DEMPO114.7 部と DEECOMPO6.5 部の混合物（単量体組成物(Ia)）を得た。

[0090] 製造例 2

内温を 60℃ にした以外は製造例 1 と同じ方法で DEMPO111.1 部と DEECOMPO7.8 部の混合物（単量体組成物(Ib)）を得た。

[0091] 製造例 3

窒素置換されたフラスコに、クロロ炭酸エチル 72.4 部、トルエン 175 部、6-tert-butyl-2,4-dichlorophenol 0.0011 部およびジエチルホスホノメタノール 100 部を仕込み、内温を 60℃ に調整した。滴下ロートから MAA62.0 部およびトリエチルアミン 72.2 部の混合物を 1 時間かけて滴下した。その後、60℃ にて 16 時間攪拌して反応させた。得られた液を濾過しトリエチルアミン塩酸塩を除去した。濾液に水 200 部を添加して攪拌した。その後、分液ロートを用いて水層を除去した。残された有機層に 6-tert-butyl-2,4-dichlorophenol 0.0011 部を添加した。その後、減圧下でトルエンを留去して DEMPO86.4 部と DEECOMPO23.1 部の混合物（単量体組成物(Ic)）を得た。

[0092] 製造例 4

窒素置換されたフラスコに、ジエチルホスホノメタノール 100 部、6-tert-butyl-2,4-dichlorophenol 0.0011 部、トルエン 175 部およびトリエチルアミン 72.2 部を仕込み、内温を 3℃ に調整した。滴

下ロートからメタクリル酸クロリド69.0部を内温10℃以下を維持して滴下した。その後、内温3～5℃にて10時間攪拌して反応させた。得られた液を濾過しトリエチルアミン塩酸塩を除去した。濾液に水200部を添加して攪拌した。その後、分液ロートを用いて水層を除去した。残された有機層に6-tert-ブチル-2,4-キシレノール0.0011部を添加した。その後、減圧下でトルエンを留去してDEMMP0134.6部(単量体(Id))を得た。

[0093] 実施例1

単量体組成物(Ia)(DEMMP028.4部およびDEECOMP01.6部の混合物)30部、TCDMA15部、MAA6部、およびMMA49部を混合して単量体混合物を得た。この単量体混合物に、重合開始剤(AlBN0.09部とPH-CO.04部の混合物)0.13部、および内部離型剤(商品名、ZELECU)0.1部を加え、溶解させて原料液を得た。

原料液を、撥水性ガラス板(厚さ10mm、30cm角)2枚と塩化ビニル樹脂製ガスケットより構成されるガラスセルに注入した。10mmHgにて3分間脱気した。次いで、ガラスセルを70℃にて3時間、次いで120℃にて2時間保持して重合反応を行った。ガラスセルを室温まで冷まし、次いで、ガラスセルを解き、厚さ3.2mmのシートを取り出した。得られたシートから長さ127mm×幅13mm×厚さ3.2mmの試験片を切り出した。試験片を用いて耐燃性、透明性などの特性評価試験を行った。シートを構成する重合体は、溶剤に対して膨潤するのみで、溶解しないので、GPCによる分子量の測定ができなかった。該重合体の重量平均分子量は100万g/mol以上であると推定した。

シートを構成する重合体を重クロロホルムで膨潤させて、その状態で¹H-NMR測定(核磁気共鳴装置(Bruker社製ULTRA SHIELD 400PLUS); 溶媒:重クロロホルム; 測定核種:¹H; 測定温度:室温; 積算回数:64回)を行い、シートに残留する未反応物等の含有量(未反応物含量)、およ

びDEMMP O由来のリン原子の含有量(質量%)を算出した。評価結果を表1に示す。なお、表中の未反応物含量は、得られた重合体100質量部に対する質量部で記載している。

[0094] 実施例2

単量体組成物(Ia)30部を、単量体組成物(Ic)(DEMMP O23.7部およびDEECOMPO6.3部の混合物)30部に変えた以外は、実施例1と同じ方法で、シートを得た。評価結果を表1に示す。

[0095] 実施例3

単量体組成物(Ia)30部およびMMA49部を、単量体組成物(Ia)(DEMMP O9.5部およびDEECOMPO0.5部の混合物)10部およびMMA69部に変えた以外は、実施例1と同じ方法で、シートを得た。評価結果を表1に示す。

[0096] 実施例4

単量体組成物(Ia)10部を、単量体組成物(Ib)(DEMMP O9.3部およびDEECOMPO0.7部の混合物)10部に変えた以外は、実施例3と同じ方法で、シートを得た。評価結果を表1に示す。

[0097] 実施例5

単量体組成物(Ia)10部を、単量体組成物(Ic)(DEMMP O7.9部およびDEECOMPO2.1部の混合物)10部に変えた以外は、実施例3と同じ方法で、シートを得た。評価結果を表1に示す。

[0098] 実施例6

単量体組成物(Ic)30部およびMMA69部を、単量体組成物(Ic)(DEMMP O11.8部およびDEECOMPO3.2部の混合物)15部およびMMA64部に変え、且つPH-Cの量を0.02部に変えた以外は、実施例2と同じ方法で、シートを得た。評価結果を表1に示す。

[0099] 実施例7

TCDMAおよびMMAの量を0部および64部にそれぞれ変えた以外は、実施例1と同じ方法で、シートを得た。評価結果を表1に示す。

[0100] 比較例 1

単量体組成物(Ia) 30部、TCDMA 15部、MAA 6部、およびMMA 49部を、単量体(Id) (DEMMPO) 30部、TCDMA 15部、MAA 5.9部、MA 2.5部、およびMMA 46.6部に変え、且つ内部離型剤の量を0部に変えた以外は、実施例1と同じ方法で、シートを得た。評価結果を表1に示す。

[0101] 比較例 2

単量体組成物(Ia) 30部、TCDMA 15部、MAA 6部およびMMA 49部を、MMA 100部に変えた以外は、実施例1と同じ方法で、シートを得た。評価結果を表1に示す。

[0102] 比較例 3

単量体組成物(Ia) 30部、TCDMA 15部、MAA 6部およびMMA 49部を、単量体組成物(Ia) (DEMMPO 47.3部およびDEECOMP O 2.7部の混合物) 50部、MA 2部、およびMMA 40部に変えた以外は、実施例1と同じ方法で、シートを得た。評価結果を表1に示す。

[0103] 比較例 4

単量体組成物(Ic) 30部およびメタクリル酸メチル 49部を、単量体組成物(Ic) (DEMMPO 31.6部およびDEECOMP O 8.4部の混合物) 40部およびメタクリル酸メチル 39部に変えた以外は、実施例2と同じ方法で、重合反応を行った。ところが、ガラスセルを室温まで冷ます過程でシートが割れた。そのため成形性評価は実施できなかった。その他の評価はシートの破片を用いて実施した。評価結果を表1に示す。

[0104]

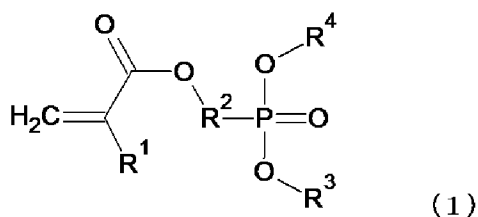
[表1]

表1												
実施例									比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
仕込組成												
MMA	[部]	49	49	69	69	69	64	64	46.6	100	48	39
DEMMPO	[部]	28.4	23.7	9.5	9.3	7.9	11.8	28.4	30	0	47.3	31.6
DEECOMPO	[部]	1.6	6.3	0.5	0.7	2.1	3.2	1.6	0	0	2.7	8.4
TCDMA	[部]	15	15	15	15	15	15	0	15	0	0	15
MAA	[部]	6	6	6	6	6	6	6	5.9	0	0	6
MA	[部]	0	0	0	0	0	0	0	2.5	0	2	0
AIBN	[部]	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
PH-C	[部]	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
ZELEC UN	[部]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.1
DEMMPO 由来 の原子含有量	[%]	3.8	3.3	1.3	1.3	1.0	1.3	3.8	4.0	0.0	6.3	4.6
未反応物含量												
MMA	[部]	2.71	2.83	5.26	5.05	1.07	1.14	2.71	2.84	3.05	2.98	2.83
DEMMPO	[部]	1.01	1.46	0.41	0.39	0.20	2.65	1.01	1.16	0	4.12	1.02
TCDMA	[部]	0.52	0.38	0.59	0.63	0.45	0.47	0	0.57	0	0	0.38
MAA	[部]	0.26	0.36	0.26	0.25	0.05	0.06	0.26	0.28	0	0	0.36
DEECOMPO	[部]	1.87	6.41	0.61	0.73	2.12	3.33	1.87	0	0	2.72	8.52
シート特性												
T _g	[%]	92.0	92.2	92.2	92.2	92.2	92.2	92.2	92.2	92.0	91.0	92.0
H	[%]	1.0	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.8	0.8	0.3	2.1	0.5
YI		2.1	1.1	1.1	2.4	1.3	1.3	1.8	1.2	1.1	3.2	2.0
M _w [$\times 10^3$]	[mol/g]	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
T _g	[°C]	102	97	111	100	102	102	98	102	119	74	85
成形性		A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	-
UL94		V-0	V-0						V-0		V-0	V-0
耐燃性				不燃	不燃	不燃	不燃	不燃		可燃		

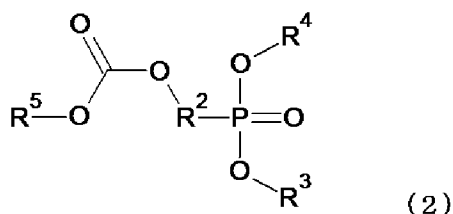
請求の範囲

[請求項1] 式（１）で表される単量体に由来する構造単位と、それ以外のラジカル重合性単量体に由来する構造単位とを有し、且つ式（１）で表される単量体に由来するリン原子を 0.5～6.0 質量％含有する共重合体 100 質量部、および

式（２）で表される化合物 0.01～7.0 質量部を含有する共重合体組成物。



（式（１）中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は炭素数 1～4 のアルキレン基を示し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基を示す。）



（式（２）中、 R^2 は炭素数 1～4 のアルキレン基を示し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基を示し、 R^5 は炭素数 1～10 のアルキル基を示す。）

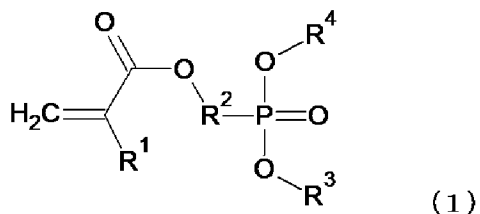
[請求項2] 前記ラジカル重合性単量体の少なくとも 1 つが（メタ）アクリル酸エステルである請求項 1 に記載の共重合体組成物。

[請求項3] 請求項 1 または 2 に記載の共重合体組成物を含有してなる成形体。

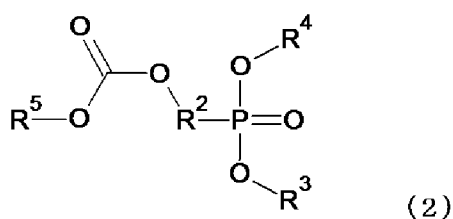
[請求項4] セルキャスト板である請求項 3 に記載の成形体。

[請求項5] 式（２）で表される化合物の存在下で、式（１）で表される単量体およびそれ以外のラジカル重合性単量体を共重合することを含む、請求項 1 または 2 に記載の共重合体組成物を製造する方法。

[請求項6] 式(1)で表される単量体100質量部および式(2)で表される化合物0.1～30質量部を含有する単量体組成物。

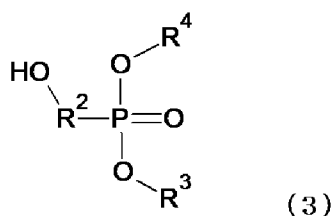


(式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示す。)

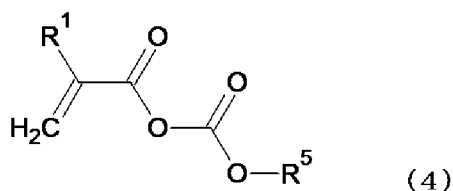


(式(2)中、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示し、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[請求項7] 式(3)で表される化合物と式(4)で表される化合物とを反応させることを含む、請求項6に記載の単量体組成物を製造する方法。



(式(3)中、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示す。)



(式(4)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/035453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L33/04 (2006.01) i, B29C39/02 (2006.01) i, C08F220/18 (2006.01) i,
C08F230/02 (2006.01) i, C08K5/5333 (2006.01) i, B29K33/00 (2006.01) n,
B29L7/00 (2006.01) n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L33/04, B29C39/02, C08F220/18, C08F230/02, C08K5/5333, B29K33/00,
B29L7/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model specifications of Japan	1994-2017

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

STN (REGISTRY)
STN (CAplus)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/125555 A1 (KURARAY CO., LTD.) 21 August 2014, claims & US 2016/0002380 A1, claims & CN 104995223 A & EP 2957579 A1 & KR 10-2015-0120356 A	1-7



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
08 December 2017 (08.12.2017)

Date of mailing of the international search report
09 January 2018 (09.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/035453

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 2016/024614 A1 (KURARAY CO., LTD.) 18 February 2016, claims & US 2017/0226249 A1, claims & CN 106574020 A & EP 3181602 A1 & KR 10-2017-0042554 A	1-7
A	JP 2013-82814 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 09 May 2013, claims (Family: none)	1-7
A	JP 2003-137915 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 14 May 2003, claims (Family: none)	1-7
A	JP 59-206396 A (BAYER AG.) 22 November 1984, claims & US 4608207 A, claims & EP 124819 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/04(2006.01)i, B29C39/02(2006.01)i, C08F220/18(2006.01)i, C08F230/02(2006.01)i,
C08K5/5333(2006.01)i, B29K33/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/04, B29C39/02, C08F220/18, C08F230/02, C08K5/5333, B29K33/00, B29L7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

STN (REGISTRY)
STN (CAplus)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/125555 A1 (株式会社クラレ) 2014.08.21, 請求の範囲 & US 2016/0002380 A1、請求の範囲 & CN 104995223 A & EP 2957579 A1 & KR 10-2015-0120356 A	1-7

☒ 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

08.12.2017

国際調査報告の発送日

09.01.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

江間 正起

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4048

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2016/024614 A1 (株式会社クラレ) 2016. 02. 18, 請求の範囲 & US 2017/0226249 A1、請求の範囲 & CN 106574020 A & EP 3181602 A1 & KR 10-2017-0042554 A	1-7
A	JP 2013-82814 A (住友化学株式会社) 2013. 05. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-137915 A (住友化学工業株式会社) 2003. 05. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 59-206396 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1984. 11. 22, 特許請求の範囲 & US 4608207 A、請求の範囲 & EP 124819 A1	1-7