

(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
2020年5月22日(22.05.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/100913 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 8/16 (2006.01) *C08F 20/00* (2006.01)
B29C 55/02 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C08F 8/48 (2006.01) *B29K 35/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/044402

(22) 国際出願日: 2019年11月12日(12.11.2019)

(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 2018-212869 2018年11月13日(13.11.2018) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 平岡 伸崇 (**HIRAOKA, Nobutaka**);
〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8
号 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 松橋 広
大 (**MATSUHASHI, Kodai**); 〒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). 小澤 宙 (**OZAWA, Hiroshi**);
〒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).

(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 4 0 1 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,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: MODIFIED METHACRYLIC RESIN AND MOLDED OBJECT

(54) 発明の名称: 変性メタクリル樹脂および成形体

(57) Abstract: A resin which comprises structural units (M) derived from methyl methacrylate, etc. and structural units (R) having, in the main chain, at least one ring structure selected from the group consisting of a lactone ring unit, a glutaric anhydride unit, and an N-substituted or unsubstituted glutarimide unit and which, when examined by gel permeation chromatography, has a weight-average molecular weight (M_w) in terms of polystyrene and a peak-top molecular weight (M_p) in terms of polystyrene, the M_p/M_w ratio being 0.95-1.07; a resin composition including the resin; and a molded object comprising the resin or the resin composition.

(57) 要約: メタクリル酸メチルなどに由来する構造単位 (M) と、ラクトン環単位、無水グルタル酸単位およびN-置換若しくは無置換グルタルイミド単位からなる群より選ばれる少なくともひとつの環構造を主鎖に有する構造単位 (R) と、を有して成り、且つゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) に対するピークトップ分子量 (M_p) の比 (M_p/M_w) が0.95~1.07である樹脂、該樹脂を含む樹脂組成物、ならびに該樹脂または樹脂組成物からなる成形体。



WO 2020/100913 A1

明 細 書

発明の名称：変性メタクリル樹脂および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、異物の発生が少なく、表面平滑性に優れる成形体を提供できる変性メタクリル樹脂、および異物の発生が少なく、表面平滑性に優れる成形体に関する。

背景技術

[0002] 引張破断強度を向上させることを目的として提案された変性メタクリル樹脂が知られている。例えば、特許文献1は、メタクリル酸メチルなどに由来する構造単位（M）と、ラクトン環単位、無水グルタル酸単位およびN-置換若しくは無置換グルタリミド単位からなる群より選ばれる少なくともひとつの環構造を主鎖に有する構造単位（R）と、を含有し、且つゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）に対する重量平均分子量（ M_w ）の比（ M_w/M_n ）が1.01～1.80である変性メタクリル樹脂を開示している。ところが、この変性メタクリル樹脂を用いると成形体に少なくない数の異物が発生して表面平滑性が十分でないことがある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-179103号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、異物の発生が少なく、表面平滑性に優れる成形体を提供できる変性メタクリル樹脂、および異物の発生が少なく、表面平滑性に優れる成形体を提供することである。

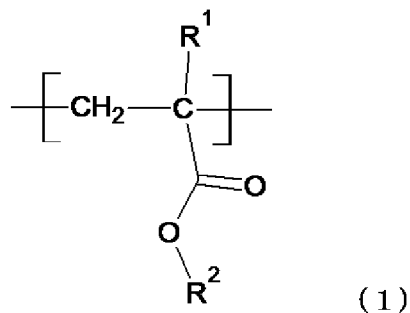
課題を解決するための手段

[0005] 前記目的を達成するために検討した結果、以下の形態を包含する本発明を

完成するに至った。

〔１〕 式（１）で表される構造単位（Ｍ）と、ラクトン環単位、無水グルタル酸単位およびＮ－置換若しくは無置換グルタリミド単位からなる群より選ばれる少なくともひとつの環構造を主鎖に有する構造単位（Ｒ）と、を有して成り、且つ

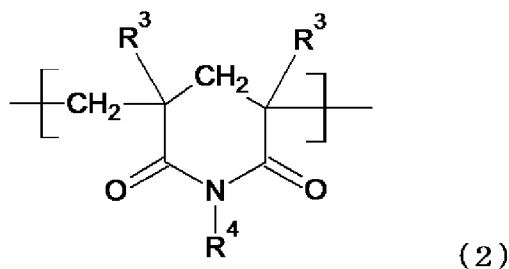
ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）に対するピークトップ分子量（ M_p ）の比（ M_p/M_w ）が０．９５～１．０７である、樹脂。



（式（１）中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 は水素原子、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基または芳香環を含む炭素数６～１５の有機基である。）

[0006] 〔２〕 構造単位（Ｍ）がメタクリル酸メチルに由来する単位である、〔１〕に記載の樹脂。

〔３〕 構造単位（Ｒ）が式（２）で表される単位である、〔１〕または〔２〕に記載の樹脂。



（式（２）中、 R^3 は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基であり、 R^4 は、水素原子、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基または芳香環を含む炭素数６～１５の有機基である。）

〔４〕 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の分子量の分布において、分子量 200000 以上の成分の割合が 4.0 質量%未満である、〔１〕～〔３〕のいずれかひとつに記載の変性メタクリル樹脂。

[0007] 〔５〕 三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）が 56%以上 70%以下であるメタクリル樹脂に環構造形成反応をさせることを含む、前記〔１〕～〔４〕のいずれかひとつに記載の樹脂の製造方法。

[0008] 〔６〕 前記〔１〕～〔４〕のいずれかひとつに記載の樹脂を含有する樹脂組成物。

〔７〕 紫外線吸収剤および前記〔１〕～〔４〕のいずれかひとつに記載の樹脂を含有する樹脂組成物。

[0009] 〔８〕 式（１）で表される構造単位（ M ）と、ラクトン環単位、無水グルタル酸単位および N －置換若しくは無置換グルタルイミド単位からなる群より選ばれる少なくともひとつの環構造を主鎖に有する構造単位（ R ）とを有して成る樹脂を含有し、且つ

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）に対するピークトップ分子量（ M_p ）の比（ M_p/M_w ）が 0.95～1.07 である、樹脂組成物。

[0010] 〔９〕 前記〔１〕～〔４〕のいずれかひとつに記載の樹脂または前記〔６〕～〔８〕のいずれかひとつに記載の樹脂組成物からなる成形体。

〔１０〕 前記〔１〕～〔４〕のいずれかひとつに記載の樹脂または前記〔６〕～〔８〕のいずれかひとつに記載の樹脂組成物からなるフィルム。

〔１１〕 前記〔１〕～〔４〕のいずれかひとつに記載の樹脂または前記〔６〕～〔８〕のいずれかひとつに記載の樹脂組成物からなる延伸フィルム。

〔１２〕 前記〔１０〕に記載のフィルムを、面積比で 1.5～8 倍の大きさに、少なくとも 1 方向に延伸することを含む、延伸フィルムの製造方法。

〔１３〕 前記〔１〕～〔４〕のいずれかひとつに記載の樹脂または前記〔６〕～〔８〕のいずれかひとつに記載の樹脂組成物からなる偏光子保護フィ

ルム。

〔14〕 前記〔1〕～〔4〕のいずれかひとつに記載の樹脂または前記〔6〕～〔8〕のいずれかひとつに記載の樹脂組成物を含有する層と、他の熱可塑性樹脂を含有する層とを有する積層体。

〔15〕 他の熱可塑性樹脂がポリカーボネートである、〔14〕に記載の積層体。

発明の効果

[0011] 本発明の変性メタクリル樹脂または変性メタクリル樹脂組成物は、表面平滑性が良く、異物の発生が少ない成形体を提供することができる。本発明の変性メタクリル樹脂または変性メタクリル樹脂組成物は、さらに、成形加工性に優れ、耐熱性が良好で、透明性が高く、ヘイズが小さく、引張強度等の機械的特性が良好である。

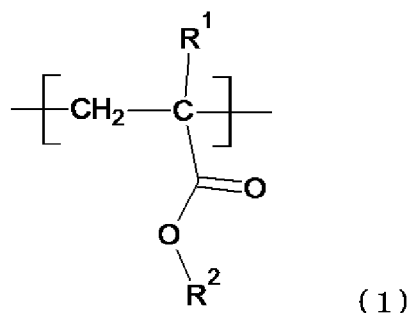
本発明の成形体、フィルムまたは延伸フィルムは、表面平滑性が良く、異物の発生が少ない。本発明の成形体、フィルムまたは延伸フィルムは、さらに、高い耐熱性と高い透明性の要求される用途、例えば、偏光子保護フィルム、位相差板、液晶保護板などのような光学フィルム、携帯型情報端末の表面材、携帯型情報端末の表示窓保護フィルム、導光フィルム、各種ディスプレイの前面板などに好適である。

発明を実施するための形態

[0012] (変性メタクリル樹脂)

本発明の樹脂（若しくは重合体）は、構造単位（M）と構造単位（R）とを有して成るものである。なお、本明細書においては、本発明の樹脂（若しくは重合体）を、変性メタクリル樹脂ということがある。

[0013] 構造単位（M）は、式（1）で表される構造単位である。



(式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基または芳香環を含む炭素数6～15の有機基である。)

[0014] R^2 における炭素数1～18のアルキル基は、アルカン中の水素原子ひとつが外れてなる基である。アルキル基は置換基を有してもよい。炭素数1～18のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などの無置換アルキル基；カルボキシエチル基、ヒドロキシヘキシル基、ヒドロキシカルボニルエチル基、アリル基、N，N-ジメチルアミノメチル基、アミノメチル基などのような置換アルキル基を挙げることができる。

[0015] R^2 における炭素数3～12のシクロアルキル基は、シクロアルカン中の水素原子ひとつが外れてなる基である。シクロアルキル基は置換基を有してもよい。炭素数3～12のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、2-エテニルビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、N，N-ジメチルアミノ-シクロヘキシル基、*tert*-ブチル-シクロヘキシル基などを挙げることができる。

[0016] R^2 における芳香環を含む炭素数6～15の有機基としては、ピリジルメチル基、フェニル基、ピラジノ[2,3-*b*]ピラジル基、ピリド[2,3-*b*]ピラジル基、キノキサリル基、キノリル基、ナフタレニル基、ピリド[3,4-*b*]キノキサリル基、ピリド[3,4-*b*][1,7]ナフチリジ

ニル基、フェナジニル基、フェナントロリル基、アクリジニル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピリド[3, 2-f][1, 7]フェナントロリニル基などを挙げることができる。

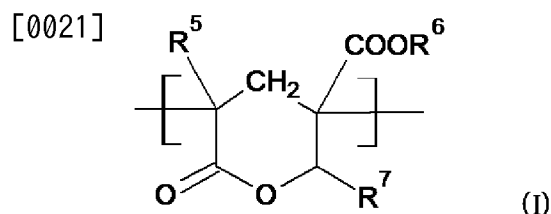
これらのうち、 R^1 がメチル基で、 R^2 がメチル基であること、すなわち、構造単位(M)がメタクリル酸メチルに由来する単位であることが好ましい。

[0017] 本発明の変性メタクリル樹脂は、構造単位(M)の割合が、全構造単位に対して、好ましくは70～99.5質量%、より好ましくは80～99質量%、さらに好ましくは90～98質量%である。

[0018] 構造単位(R)は、ラクトン環単位、無水グルタル酸単位およびN-置換若しくは無置換グルタリミド単位からなる群より選ばれる少なくともひとつの環構造を主鎖に有する構造単位である。

[0019] ラクトン環単位は、 $>CH-O-C(=O)-$ 基を環構造に含む構造単位である。 $>CH-O-C(=O)-$ 基を環構造に含む構造単位は、環構成元素が好ましくは、4～8、より好ましくは5～6、最も好ましくは6である。 $>CH-O-C(=O)-$ 基を環構造に含む構造単位としては、 β -プロピオラクトンジイル構造単位、 γ -ブチロラクトンジイル構造単位、 δ -バレロラクトンジイル構造単位などのラクトンジイル構造単位を挙げることができる。 $>CH-O-C(=O)-$ 基を環構造に含む構造単位は、例えば、ヒドロキシ基およびエステル基を有する重合体を、ヒドロキシ基およびエステル基による分子内環化によって得ることができる。なお、式中の「 $>C$ 」は炭素原子Cに結合手が2つあることを意味する。

[0020] 例えば、 δ -バレロラクトンジイル構造単位としては、式(I)で表される構造単位を挙げることができる。

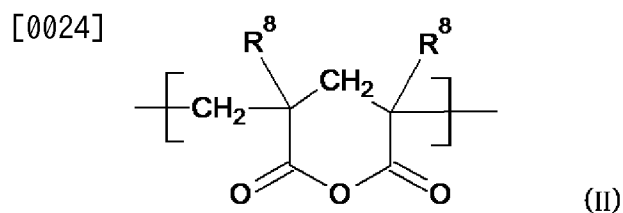


式(I)中、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～

20の有機基、好ましくは水素原子または炭素数1～10の有機基、より好ましくは R^5 および R^6 がメチル基、 R^7 が水素原子である。ここで、有機基は、炭素数1～20であれば、特に限定されず、例えば、直鎖若しくは分岐状のアルキル基、直鎖若しくは分岐状のアルキレン基、アリール基、 $-O-C-O-C-H_3$ 基、 $-C-N$ 基等を挙げることができる。有機基は酸素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。

[0022] ラクトン環単位は、特開2000-230016号公報、特開2001-151814号公報、特開2002-120326号公報、特開2002-254544号公報、特開2005-146084号公報などに記載の方法、例えば、2-(ヒドロキシアルキル)(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位と(メタ)アクリル酸メチルに由来する構造単位との分子内環化などによって、メタクリル樹脂に含有させることができる。

[0023] 無水グルタル酸単位は、2,6-ジオキソジヒドロピランジイル構造を有する単位である。2,6-ジオキソジヒドロピランジイル構造を有する単位としては、式(II)で表される構造単位を挙げることができる。



式(II)中、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、好ましくはメチル基である。

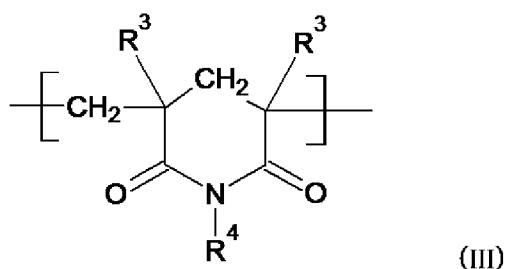
[0025] 2,6-ジオキソジヒドロピランジイル構造を有する単位は、特開2007-197703号公報、特開2010-96919号公報などに記載の方法、例えば、隣り合う二つの(メタ)アクリル酸に由来する構造単位の分子内環化、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位と(メタ)アクリル酸メチルに由来する構造単位との分子内環化などによって、メタクリル樹脂に含有させることができる。

[0026] N-置換若しくは無置換グルタリイミド単位は、N-置換若しくは無置換

2, 6-ジオキソピペリジンジイル構造を有する単位である。

N-置換若しくは無置換2, 6-ジオキソピペリジンジイル構造を有する単位としては、式(III)で表される構造単位を挙げることができる。

[0027]



式(III)中、 R^3 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、メチル基が好ましい。 R^4 は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または芳香環を含む炭素数6～15の有機基であり、好ましくは水素原子、メチル基、*n*-ブチル基、シクロヘキシル基またはベンジル基であり、より好ましくはメチル基である。

[0028] N-置換若しくは無置換グルタリイミド単位は、WO2005/10838A1、特開2010-254742号公報、特開2008-273140号公報、特開2008-274187号公報などに記載の方法、具体的には、隣り合う二つのメタクリル酸メチルに由来する構造単位に、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-ヘキシルアミン等の脂肪族炭化水素基含有アミン、アニリン、トリイジン、トリクロロアニリン等の芳香族炭化水素基含有アミン、シクロヘキシルアミン等などの脂環式炭化水素基含有アミン、尿素、1, 3-ジメチル尿素、1, 3-ジエチル尿素、1, 3-ジプロピル尿素などを反応させることによって得ることができる。これらの中で、メチルアミンが好ましい。

[0029] 本発明の変性メタクリル樹脂は、構造単位(R)の割合が、全構造単位に対して、好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは1～20質量%、さらに好ましくは2～10質量%である。構造単位(R)と構造単位(M)との比率を変えることによって、変性メタクリル樹脂の配向複屈折を変更す

ることができる。また、構造単位（R）の含有量が多い程、変性メタクリル樹脂は耐熱性が向上する傾向がある。

[0030] 本発明の変性メタクリル樹脂は、構造単位（M）および（R）以外の構造単位（O）を含有してもよい。構造単位（O）としては、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、スチレンなどの一分子中に重合性の炭素-炭素二重結合を1つだけ有するビニル系単量体に由来する単位を挙げることができる。本発明の変性メタクリル樹脂は、構造単位（O）の割合が、全構造単位に対して、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。なお、構造単位（M）、（R）および（O）の割合は、 $^1\text{H-NMR}$ などによって測定することができる。

[0031] 本発明の変性メタクリル樹脂は、重量平均分子量（ M_w ）が、好ましくは10000～200000、より好ましくは40000～200000、さらに好ましくは50000～150000、よりさらに好ましくは50000～120000、最も好ましくは50000～100000である。 M_w が10000以上であると、本発明の成形体の強度および靱性等が向上する。 M_w が200000以下であると、本発明の変性メタクリル樹脂の流動性が向上し、成形加工性が向上する。

[0032] 本発明の変性メタクリル樹脂は、重量平均分子量（ M_w ）に対するピークトップ分子量（ M_p ）の比（ M_p/M_w ）が、0.95以上1.07以下、より好ましくは0.955以上1.06以下、最も好ましくは0.96以上1.05以下である。このような範囲内にある変性メタクリル樹脂を用いると、異物の発生が少なく、表面平滑性が良好なフィルムが得られる。

[0033] 本発明の変性メタクリル樹脂は、数平均分子量（ M_n ）に対する重量平均分子量（ M_w ）の比（ M_w/M_n ）が、好ましくは1.01以上1.80以下、より好ましくは1.05以上1.75以下である。 M_w/M_n が、この範囲にあると、変性メタクリル樹脂は、適度な強度を有し、割れにくい成形体やフィルムが得られる。

数平均分子量（ M_n ）および重量平均分子量（ M_w ）は、ゲルパーミエー

シオンクロマトグラフィーで測定されるクロマトグラムを標準ポリスチレンの分子量に換算して算出される値である。ピークトップ分子量 (M_p) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるクロマトグラムを標準ポリスチレンの分子量に換算して得られる微分分子量分布における最頻値 ($dw/d(\log M)$ が最大値となるときの分子量) である。一般に、 M_w/M_n の値は、高分子量の樹脂の存在および低分子量の樹脂の存在によって影響を受けやすい。一方、 M_p/M_w の値は、低分子量の樹脂の存在があっても影響を受け難い。そのため、 M_p/M_w の値は M_w/M_n の値に対する相関性が低い。

[0034] 本発明の変性メタクリル樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の分子量の分布において、分子量 200000 以上の成分の割合が、好ましくは 4.0 質量%未満、より好ましくは 3.5 質量%未満、さらに好ましくは 3 質量%未満である。分子量 200000 以上の成分の割合が 4.0 質量%以上であると変性メタクリル樹脂から得られる成形体やフィルムに、樹脂由来異物に起因する外観異物が発生しやすくなる。分子量 200000 以上の成分の割合は、例えば、積分分子量分布曲線から求めることができる。

[0035] 本発明の変性メタクリル樹脂は、酸価が、好ましくは 0.01~0.20 mmol/g、より好ましくは 0.05~0.10 mmol/g である。酸価は、変性メタクリル樹脂中のカルボン酸単位、カルボン酸無水物単位の含有量に比例する値である。酸価は、例えば、特開 2005-23272 号公報に記載の方法によって算出することができる。酸価が上記範囲内にあると、耐熱性、機械物性、成形加工性のバランスに優れる。

[0036] 本発明の変性メタクリル樹脂は、JIS K7210 に準拠して、230℃、3.8 kg 荷重の条件において測定されるメルトフローレート (MFR) が、好ましくは 0.1~20 g/10 分、さらに好ましくは 0.5~15 g/10 分、特に好ましくは 1.0~10 g/10 分である。

[0037] 本発明の変性メタクリル樹脂は、ガラス転移温度が、好ましくは 123℃

以上、より好ましくは125℃以上、さらに好ましくは128℃以上である。本発明の変性メタクリル樹脂のガラス転移温度の上限は、特に制限されないが、好ましくは160℃である。

本明細書において、「ガラス転移温度 (T_g)」は、JIS K 7121 に準拠して測定する。具体的には、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DSC曲線を測定する。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を「ガラス転移温度 (T_g)」として求める。

[0038] 本発明の変性メタクリル樹脂は、メタクリル樹脂（以下、前駆体ポリマーということがある。）に環構造形成反応をさせることを含む方法によって得ることができる。

[0039] 変性メタクリル樹脂の製造方法に用いられる前駆体ポリマーは、三連子表示のシンジオタクティシティ (r r) によって特に制限されないが、好ましくは54%以上、より好ましくは56%以上、さらに好ましくは56%以上80%以下、よりさらに好ましくは56%以上70%以下、特に好ましくは58%以上70%以下である。高シンジオタクティシティ (r r) の前駆体ポリマーを用いて得られる変性メタクリル樹脂は、低シンジオタクティシティ (r r) の前駆体ポリマーを用いて得られる変性メタクリル樹脂に比べて、耐熱性と引張強度とが高いレベルでバランスする傾向がある。

[0040] 三連子表示のシンジオタクティシティ (r r) は、連続する3つの構造単位の連鎖 (3連子、t r i a d) が有する2つの連鎖 (2連子、d i a d) が、ともにラセモ (r r と表記する) である割合である。なお、ポリマー分子中の構造単位の連鎖 (2連子、d i a d) において立体配置が同じものをメソ (m e s o)、逆のものをラセモ (r a c e m o) と称し、それぞれ m、r と表記する。

三連子表示のシンジオタクティシティ (r r) (%) は、重水素化クロロホルム中、30℃で¹H-NMRスペクトルを測定し、そのスペクトルからTMSを0 ppmとした際の0.6~0.95 ppmの領域の面積 (X) と0

、6～1.35 ppmの領域の面積（Y）とを計測し、式： $(X/Y) \times 100$ にて算出することができる。

[0041] 変性メタクリル樹脂の製造方法に用いられる前駆体ポリマーは、重量平均分子量 M_w が、好ましくは40000～150000、より好ましくは40000～120000、さらに好ましくは50000～100000である。 M_w が40000以上であると変性メタクリル樹脂から得られる成形体の耐衝撃性や靱性、引張り破断強度が向上する傾向があり、150000以下であると変性メタクリル樹脂の流動性および成形加工性が向上する傾向がある。

[0042] 前駆体ポリマーの数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n は、下限が、好ましくは1.01、より好ましくは1.05、さらに好ましくは1.06であり、上限が、好ましくは1.80、より好ましくは1.75である。 M_w/M_n がこのような範囲内にある前駆体ポリマーを用いると、力学強度に優れた変性メタクリル樹脂を得易くなる。前駆体ポリマーの分子量分布は、重合方法や、製造の際に使用する重合開始剤や連鎖移動剤などの種類、量、添加時期を調整することで制御できる。数平均分子量 M_n および重量平均分子量 M_w はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるクロマトグラムを標準ポリスチレンの分子量に換算して算出される値である。

[0043] 前駆体ポリマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の分子量の分布において、分子量200000以上の成分の割合が、好ましくは4.0質量%未満、より好ましくは3.5質量%未満、さらに好ましくは3質量%未満である。分子量200000以上の成分の割合が4.0質量%以上であると得られる成形体やフィルムに、樹脂由来異物に起因する外観異物が発生しやすくなる。分子量200000以上の成分の割合は、例えば、積分分子量分布曲線から、求めることができる。

[0044] 前駆体ポリマーのガラス転移温度は、下限が、好ましくは122℃、より好ましくは125℃、さらに好ましくは128℃であり、上限が、好ましく

は140℃である。前駆体ポリマーのガラス転移温度は、分子量やシンジオタクティシティ（*r r*）などを調節することによって変えることができる。前駆体ポリマーのガラス転移温度が高いほど耐熱性が向上する。上記のようなガラス転移温度を有する前駆体ポリマーを用いて得られる変性メタクリル樹脂は、耐熱性と引張強度とが高いレベルでバランスする傾向がある。

[0045] 前駆体ポリマーは、メタクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量が、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、特に好ましくは99質量%以上、最も好ましくは100質量%である。

メタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸フェニルなどのメタクリル酸アリールエステル；メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニルなどのメタクリル酸シクロアルキルエステル；などを挙げることができる。これらのうち、メタクリル酸アルキルエステルが好ましく、メタクリル酸メチルが最も好ましい。

前駆体ポリマーは、メタクリル酸エステルに由来する構造単位のうち、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、特に好ましくは99質量%以上、最も好ましくは100質量%である。

[0046] 前駆体ポリマーに含有し得る、メタクリル酸エステルに由来する構造単位以外の構造単位としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸フェニルなどのアクリル酸アリールエステル；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ノルボルニルなどのアクリル酸シクロアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；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；などの一分子中に重合性の炭素-炭素二重結合を一つだけ有するビニル系単量体に由来する構造単位を挙げることができる。

- [0047] 前駆体ポリマーは、例えば、制御ラジカル重合（精密ラジカル重合）法、アニオン重合法、グループトランスファー重合法などによって得ることができる。重合は、反応液の形態によって、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などに大別することができる。これらの中で、生産性が高く、耐熱分解性が高く、異物が少なく、メタクリル酸エステル的二量体や三量体が少なく、成形体の外観が優れるという観点から、アニオン重合法が好ましく、アニオン溶液重合法がより好ましい。アニオン重合法において、重合温度、重合時間、連鎖移動剤の種類や量、重合開始剤の種類や量などを調整することにより、所望の特性を有する前駆体ポリマーを得ることができる。
- [0048] 前駆体ポリマーの製造のためのアニオン重合法としては、例えば有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として用いアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩などの鉱酸塩の存在下でアニオン重合する方法（特公平7-25859号公報参照）、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として用い有機アルミニウム化合物の存在下でアニオン重合する方法（特開平11-335432号公報参照）、有機希土類金属錯体を重合開始剤としてアニオン重合する方法（特開平6-93060号公報参照）などを挙げることができる。
- [0049] 前駆体ポリマーの製造のためのアニオン重合法においては、重合開始剤として*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等のアルキルリチウムを用いることが好ましい。また、生産性の観点から有機アルミニウム化合物を共存させることが好ましい。有機アルミニウム化合物としては、 $AlR^aR^bR^c$ （式中、 R^a 、 R^b および R^c は、それぞれ独立して置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基または*N*、*N*-二置換アミノ基を表す。さらに、 R^b および R^c は、それらが一緒になって成る置換基を有してもよいアリーレンジオキシ基であってもよい。）で表わされる化合物を挙げることができる。有機アルミニウム化合物の具体例としては、イソブチルビス

(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウム、イソブチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ) アルミニウム、イソブチル〔2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)〕アルミニウム等を挙げることができる。また、アニオン重合法においては、重合反応を制御するために、エーテルや含窒素化合物などを共存させることもできる。

[0050] 変性メタクリル樹脂の製造方法に用いられる前駆体ポリマーは、変性メタクリル樹脂の成形加工性や耐熱性を調整するため、異なる2種以上のメタクリル系重合体を混練して、三連子表示のタクティシティ(r_r)の値、メタクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量などの各種物性を上記範囲内になるように調整して得られるものであってもよい。例えば、三連子表示のシンジオタクティシティ(r_r)が56%未満であるメタクリル系重合体と三連子表示のシンジオタクティシティ(r_r)が56%以上であるメタクリル系重合体とを混練することによって、三連子表示のシンジオタクティシティ(r_r)が56%以上90%以下であるメタクリル樹脂(前駆体ポリマー)を得てもよい。

[0051] 環構造形成反応は、例えば、押出機を用いて、行うことができる。押出機として、例えば、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機などを挙げることができる。混合性能の点から、二軸押出機が好ましい。二軸押出機として、非噛合い型同方向回転式、噛合い型同方向回転式、非噛合い型異方向回転式、噛合い型異方向回転式などを挙げることができる。噛合い型同方向回転式は、高速回転が可能であり、混合を効率的に促進できるので好ましい。これらの押出機は、単独で用いても、直列に繋いで用いてもよい。

[0052] 押出機を用いての環構造形成反応では、例えば、原料である前駆体ポリマーを押出機の原料投入部から投入し、該前駆体ポリマーを熔融させ、シリンダ内に充填させた後、添加ポンプを用いてイミド化剤などを押出機中に注入することにより、押出機中で環構造形成反応を進行させることができる。

[0053] 押出機中の反応ゾーンの樹脂温度は180~300℃の範囲にすることが

好ましく、200～290℃の範囲にすることがより好ましい。反応ゾーンの樹脂温度が180℃未満だと環構造形成反応の反応効率が低く、変性メタクリル樹脂の耐熱性が低下する傾向となる。反応ゾーンの樹脂温度が300℃を超えると樹脂の分解が著しくなり得られる変性メタクリル樹脂からなる成形体およびフィルムの引張り破断強度等の機械的強度が低下する傾向となる。なお、押出機中の反応ゾーンとは、押出機のシリンダにおいてイミド化剤などの注入位置から樹脂吐出口（ダイス部）までの間の領域をいう。

[0054] 押出機の反応ゾーン内での反応時間を長くすることにより、環構造形成反応をより進行させることができる。押出機の反応ゾーン内の反応時間は10秒間より長くすることが好ましく、さらには30秒間より長くすることがより好ましい。10秒間以下の反応時間では環構造形成反応がほとんど進行しない可能性がある。

[0055] 押出機での樹脂圧力は、大気圧～50MPaの範囲内とすることが好ましく、さらには1～30MPaの範囲内とすることがより好ましい。通常押出機の機械耐圧は50MPa程度である。50MPa以上とするには特殊な装置が必要となる。

[0056] 大気圧以下に減圧可能なベント孔を有する押出機を使用することが好ましい。このような構成によれば、未反応物、もしくはメタノール等の副生物やモノマー類を除去することができ、変性メタクリル樹脂からなる成形体の破断強度が向上する傾向となる。

[0057] 環構造形成反応には、押出機の代わりに、例えば、住友重機械工業（株）製のバイボラックのような横型二軸反応装置やスーパーブレンドのような縦型二軸攪拌槽などの高粘度対応の反応装置も好適に使用できる。

[0058] 環構造形成反応時に変性メタクリル樹脂中にカルボキシ基が副生することがある。このカルボキシ基は、必要に応じてエステル化剤や触媒などによりエステル基に変換してもよい。これにより光学フィルムを製造する際の樹脂の発泡が低減できる。かかるエステル基は、使用するエステル化剤や触媒により異なるが、溶融成形時の樹脂溶融粘度の低減およびエステル化の反応性

、エステル化後の樹脂の耐熱性の観点から、メタクリル酸メチル単位を含むことが好ましく、メタクリル酸メチル単位とメタクリル酸エチル単位を共に含むことがより好ましい。

[0059] エステル化剤としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、2, 2-ジメトキシプロパン、ジメチルスルホキシド、トリエチルオルトホルメート、トリメチルオルトアセテート、トリメチルオルトホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルサルフェート、メチルトルエンサルホネート、メチルトリフルオロメチルスルホネート、メチルアセテート、メタノール、エタノール、メチルイソシアネート、p-クロロフェニルイソシアネート、ジメチルカルボジイミド、ジメチルーtert-ブチルシリルクロライド、イソプロペニルアセテート、ジメチルウレア、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、ジメチルジエトキシシラン、テトラ-N-ブトキシシラン、ジメチル（トリメチルシラン）フォスファイト、トリメチルフォスファイト、トリメチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、ジアゾメタン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテルなどを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種類以上の組み合わせで使用することができる。これらエステル化剤の中で、コスト、反応性などの観点から、ジメチルカーボネートが好ましい。

[0060] エステル化剤の添加量は、例えば、変性メタクリル樹脂の酸価が所望の値になるように設定することができる。

[0061] 上記エステル化剤に加え、触媒を併用することもできる。触媒の種類は特に限定されるものではないが、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノメチルジエチルアミン、ジメチルモノエチルアミン等のアミン系化合物を挙げることができる。これらの中でもコスト、反応性などの観点からトリエチルアミンが好ましい。

[0062] （変性メタクリル樹脂組成物1）

本発明の変性メタクリル樹脂組成物は、本発明の変性メタクリル樹脂を含有する樹脂組成物である。

本発明の変性メタクリル樹脂組成物の一実施形態は、一般樹脂に用いられる添加剤が本発明の目的が損なわれない範囲で含まれているものである。添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、耐候性安定剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤、収縮防止剤、抗菌・脱臭剤などを挙げることができる。本発明においては紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

[0063] (変性メタクリル樹脂組成物 2)

本発明の変性メタクリル樹脂組成物の別の実施形態は、式(1)で表される構造単位(M)と、ラクトン環単位、無水グルタル酸単位およびN-置換若しくは無置換グルタリイミド単位からなる群より選ばれる少なくともひとつの環構造を主鎖に有する構造単位(R)とを有して成る樹脂を含有し、且つゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)に対するピークトップ分子量(M_p)の比(M_p/M_w)が0.95~1.07である、樹脂組成物であってもよい。該樹脂組成物は、構造単位(M)および構造単位(R)、それらの比率、重量平均分子量、数平均分子量、ピークトップ分子量、 M_w/M_n 、 M_p/M_w 、分子量分布、酸価、メルトフローレート、ガラス転移温度などの物性のそれぞれは、変性メタクリル樹脂において述べたものと同じであることが好ましい。

[0064] (変性メタクリル樹脂組成物 3)

本発明の変性メタクリル樹脂組成物の別の実施形態は、異なる物性を有する2以上の本発明の変性メタクリル樹脂を含有するものである。該変性メタクリル樹脂組成物は、第一の変性メタクリル樹脂と第二の変性メタクリル樹脂とを混練することによって得ることができ、また第一の変性メタクリル樹脂の存在下に、第二の変性メタクリル樹脂を構成するための単量体、イミド化剤、エステル化剤などを反応させて第二の変性メタクリル樹脂を *in situ*

合成することによって得ることもできる。

[0065] (変性メタクリル樹脂組成物4)

本発明の変性メタクリル樹脂組成物の別の実施形態は、本発明の変性メタクリル樹脂と、他の重合体とを含有するものである。他の樹脂としては、未変性メタクリル樹脂、メタクリル酸メチルースチレン共重合体などのメタクリル系共重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー1、ポリー4ーメチルペンテンー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、アクリロニトリルースチレン（AS）樹脂、アクリロニトリルーブタジエーンースチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリルーエチレンースチレン（AES）樹脂、アクリロニトリルーアクリルゴムースチレン（AAS）樹脂、アクリロニトリルー塩素化ポリエチレンースチレン（ACS）樹脂、メタクリル酸メチルーブタジエーンースチレン（MBS）樹脂などのスチレン系樹脂；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、フェノキシ樹脂、シリコーン変性樹脂；アクリル系グラフト重合体、アクリル系ブロック共重合体、シリコーンゴム；スチレンーエチレン／プロピレンースチレンブロック共重合体（SEPS）、スチレンーエチレン／ブタジエーンースチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレンーイソプレーンースチレンブロック共重合体（SIS）などのスチレン系熱可塑性エラストマー；イソプレングム（IR）、エチレンプロピレングム（EPR）、エチレンプロピレンジエングム（EPDM）などのオレフィン系ゴムなどを挙げることができる。該変性メタクリル樹脂組成物に含有し得る他の重合体の量は、特に制限されないが、組成物に対して、好ましくは50質量%以下、より好ましくは20質量

%以下、さらに好ましくは10質量%以下、よりさらに好ましくは5質量%以下である。

[0066] ここで、未変性メタクリル樹脂は、ラクトン環単位、無水マレイン酸単位、無水グルタル酸単位、N-置換若しくは無置換のグルタリイミド単位、N-置換マレイミド単位、テトラヒドロピラン環単位などのような環構造を主鎖に有する構造単位を含有せず、(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位を主成分として含有する重合体である。未変性メタクリル樹脂と変性メタクリル樹脂とは相溶性に優れるので、未変性メタクリル樹脂と変性メタクリル樹脂とを含有させることによって、所望の物性を有する変性メタクリル樹脂組成物を得ることができる。該変性メタクリル樹脂組成物は、変性メタクリル樹脂と未変性メタクリル樹脂とを混練することによって得ることができ、また変性メタクリル樹脂の存在下に、未変性メタクリル樹脂を構成するための単量体などを反応させて未変性メタクリル樹脂をin site合成することによって得ることもできる。

[0067] 本発明において用いられる未変性メタクリル樹脂は、メタクリル酸エステルに由来する構造単位のうち、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、よりさらに好ましくは99質量%以上、最も好ましくは100質量%である。

[0068] 未変性メタクリル樹脂の具体例としては、メタクリル酸メチルの単独重合体；メタクリル酸メチルと他の(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体、メタクリル酸メチルと他のビニル系単量体との共重合体等を挙げることができる。

[0069] 未変性メタクリル樹脂は三連子表示のシンジオタクティシティ(r_r)が、下限として好ましくは45%、より好ましくは50%、さらに好ましくは55%、よりさらに好ましくは56%、特に好ましくは57%、最も好ましくは58%であり、上限として好ましくは99%、より好ましくは85%、さらに好ましくは77%、よりさらに好ましくは74%、最も好ましくは6

8%である。

未変性メタクリル樹脂は、重量平均分子量（ M_w ）が、好ましくは60000～200000、より好ましくは65000～160000、さらに好ましくは65000～120000である。三連子表示のシンジオタクティシティ（ $r r$ ）および重量平均分子量が上記の範囲内にある未変性メタクリル樹脂を用いると、本発明の変性メタクリル樹脂組成物は、成形加工性と、耐衝撃性または靱性等の物性とのバランスが良好になる。

[0070] 未変性メタクリル樹脂は、数平均分子量に対する重量平均分子量の比（ M_w/M_n ）が、好ましくは1.2～2.5、より好ましくは1.3～2.1である。比（ M_w/M_n ）が上記範囲内にある未変性メタクリル樹脂は、本発明の変性メタクリル樹脂組成物の耐熱性を損ねずに流動性を高め、フィルムなどの成形体の表面平滑性、機械強度等を向上させることができる。

[0071] 変性メタクリル樹脂／未変性メタクリル樹脂の質量比は、目的に応じて適宜設定できる。

[0072] 本発明の変性メタクリル樹脂組成物は、一般的に樹脂組成物に用いられる添加剤を、本発明の目的が損なわれない範囲で含んでいてもよい。添加剤としては、フィラー、酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤、染料、顔料、光拡散剤、有機色素、艶消し剤、耐衝撃性改質剤、蛍光体などを挙げることができる。フィラー以外のかかる添加剤の合計量は、好ましくは7質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは4質量%以下である。

[0073] フィラーとしては、炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、シリカ、クレー、硫酸バリウム、炭酸マグネシウムなどを挙げることができる。本発明の変性メタクリル樹脂組成物に含有し得るフィラーの量は、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下である。

[0074] 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を挙げることができる。これらの酸化防止剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0075] 熱劣化防止剤は、実質上無酸素の状態下で高熱にさらされたときに生じるポリマーラジカルを捕捉することによって樹脂の熱劣化を防止できるものである。

該熱劣化防止剤としては、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-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-tert-アミル-6-(3', 5'-ジ-tert-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）などを挙げることができる。

[0076] 紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する能力を有する化合物である。紫外線吸収剤は、主に光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有すると言われる化合物である。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾエート類、サリシレート類、シアノアクリレート類、蔞酸アニリド類、マロン酸エステル類、ホルムアミジン類などを挙げることができる。これらは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。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 $1200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤が好ましい。

[0077] ベンゾトリアゾール類は紫外線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、本発明の変性メタクリル樹脂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TINUVI

N 2 3 4)、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; 商品名LA-31)、2-(5-オクチルチオ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどが好ましい。

[0078] 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 dm³・mol⁻¹cm⁻¹以下である紫外線吸収剤は、得られる成形体の黄色味を抑制できる。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; 商品名サンデュボアVSU)などを挙げることができる。

これら紫外線吸収剤の中、紫外線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。

[0079] また、波長380 nm以下の短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; 商品名LA-F70)や、その類縁体であるヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤(BASF社製; 商品名TINUVIN 477やTINUVIN 460やTINUVIN 479)、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどを挙げることができる。

[0080] さらに380~400 nmの波長の光を特に効果的に吸収したい場合は、WO2011/089794A1、WO2012/124395A1、特開2012-012476号公報、特開2013-023461号公報、特開2013-112790号公報、特開2013-194037号公報、特開2014-62228号公報、特開2014-88542号公報、特開2014-88543号公報等に掲載される複素環構造の配位子を有する金属錯体を紫外線吸収剤として用いることが好ましい。

[0081] 当該複素環構造の配位子としては、2, 2'-イミノビスベンゾチアゾー

ル、2-（2-ベンゾチアゾリルアミノ）ベンゾオキサゾール、2-（2-ベンゾチアゾリルアミノ）ベンゾイミダゾール、（2-ベンゾチアゾリル）（2-ベンゾイミダゾリル）メタン、ビス（2-ベンゾオキサゾリル）メタン、ビス（2-ベンゾチアゾリル）メタン、ビス〔2-（N-置換）ベンゾイミダゾリル〕メタン等およびそれらの誘導体を挙げることができる。このような金属錯体の中心金属としては、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛が好ましく用いられる。また、これら金属錯体を紫外線吸収剤として用いるために、低分子化合物や重合体などの媒体に金属錯体を分散させることが好ましい。該金属錯体の添加量は、本発明の変性メタクリル樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.1～2質量部である。前記金属錯体は380～400nmの波長におけるモル吸光係数が大きいので、十分な紫外線吸収効果を得るために添加する量が少なく済む。添加量が少なくなればブリードアウト等による成形体外観の悪化を抑制することができる。また、前記金属錯体は耐熱性が高いので、成形加工時の劣化や分解が少ない。さらに前記金属錯体は耐光性が高いので、紫外線吸収性能を長期間保持することができる。

[0082] なお、紫外線吸収剤のモル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ は、次のようにして測定する。シクロヘキサン1Lに紫外線吸収剤10.00mgを添加し、目視による観察で未溶解物がないように溶解させる。この溶液を1cm×1cm×3cmの石英ガラスセルに注入し、分光光度計（日立製作所社製；商品名U-3410）を用いて、波長380～450nmでの吸光度を測定する。紫外線吸収剤の分子量（ M_{UV} ）と、測定された吸光度の最大値（ $A_{\max}$ ）とから次式により計算し、モル吸光係数の最大値 $\varepsilon_{\max}$ を算出する。

$$\varepsilon_{\max} = [A_{\max} / (10 \times 10^{-3})] \times M_{UV}$$

[0083] 光安定剤は、主に光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有すると言われる化合物である。好適な光安定剤としては、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン骨格を持つ化合物などのヒンダードアミン類を挙げることができる。

- [0084] 滑剤としては、例えば、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアロアミド酸、メチレンビスステアロアミド、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、パラフィンワックス、ケトンワックス、オクチルアルコール、硬化油などを挙げることができる。
- [0085] 離型剤としては、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール類；ステアリン酸モノグリセライド、ステアリン酸ジグリセライドなどのグリセリン高級脂肪酸エステルなどを挙げることができる。本発明においては、離型剤として、高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用することが好ましい。高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用する場合、その割合は特に制限されないが、高級アルコール類の使用量：グリセリン脂肪酸モノエステルの使用量は、質量比で、2.5 : 1 ~ 3.5 : 1 が好ましく、2.8 : 1 ~ 3.2 : 1 がより好ましい。
- [0086] 高分子加工助剤としては、通常、乳化重合法によって製造できる、0.05 ~ 0.5 μm の粒子径を有する重合体粒子（非架橋ゴム粒子）を用いる。該重合体粒子は、単一組成比および単一極限粘度の重合体からなる単層粒子であってもよいし、また組成比または極限粘度の異なる2種以上の重合体からなる多層粒子であってもよい。
- [0087] 有機色素としては、紫外線を可視光線に変換する機能を有する化合物が好ましく用いられる。
- 光拡散剤や艶消し剤としては、ガラス微粒子、ポリシロキサン系架橋微粒子、架橋ポリマー微粒子、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどを挙げることができる。
- 蛍光体としては、蛍光顔料、蛍光染料、蛍光白色染料、蛍光増白剤、蛍光漂白剤などを挙げることができる。
- [0088] 本発明の変性メタクリル樹脂組成物は、230℃および3.8 kg 荷重の条件で測定して決定されるメルトフローレートが、好ましくは0.1 g / 10分以上、より好ましくは0.2 ~ 30 g / 10分、さらに好ましくは0.5 ~ 20 g / 10分、最も好ましくは1.0 ~ 10 g / 10分である。

[0089] また、本発明の変性メタクリル樹脂組成物は、ガラス転移温度が、好ましくは123℃以上、より好ましくは125℃以上、さらに好ましくは128℃以上である。変性メタクリル樹脂組成物のガラス転移温度の上限は、特に制限はないが、好ましくは160℃である。

[0090] 本発明の変性メタクリル樹脂組成物は、その製造方法によって特に限定されず、例えば、本発明の変性メタクリル樹脂と紫外線吸収剤などの添加剤と必要に応じて他の重合体などを溶融混練することによって、製造することができる。溶融混練は、例えば、ニーダールーダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの溶融混練装置を用いて行うことができる。混練時の温度は、変性メタクリル樹脂および他の重合体の軟化温度に応じて適宜設定でき、例えば150～300℃に設定することができる。また、混練時の剪断速度は、例えば、10～5000 s e c^{-1} に設定することができる。

[0091] 本発明の変性メタクリル樹脂組成物は、保存、運搬、または成形時の利便性を高めるために、ペレットなどの形態にすることができる。

[0092] (成形体)

本発明の成形体は本発明の変性メタクリル樹脂または変性メタクリル樹脂組成物からなる。本発明の成形体の製造法は特に限定されない。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を挙げることができる。これらのうち、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または射出成形法が好ましい。成形体の種類に制限はないが、フィルム（厚さ5 μm 以上250 μm 以下の平面状成形体）やシート（250 μm より厚い平面状成形体）が好ましいものとして挙げられ、その中でも特にフィルムが好ましい。

[0093] 本発明の成形体の一形態であるフィルムは、溶液キャスト法、溶融流延法

、押出成形法、インフレーション成形法、ブロー成形法などによって製造することができる。これらのうち、透明性に優れ、改善された靱性を持ち、取扱い性に優れ、靱性と表面硬度および剛性とのバランスに優れたフィルムを得ることができるという観点から、押出成形法が好ましい。押出機から吐出される溶融樹脂の温度は好ましくは $160\sim 270^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $220\sim 260^{\circ}\text{C}$ に設定する。

[0094] 押出成形法のうち、良好な表面平滑性、良好な鏡面光沢、低ヘイズのフィルムが得られるという観点からTダイ法が好ましい。このTダイ法では、押出機、ギアポンプ、ポリマーフィルター、ミキサーを経てTダイから吐出される溶融樹脂を、2本以上の鏡面ロールもしくは鏡面ベルトに挟み込んでフィルムに成形することが好ましい。鏡面ロールもしくは鏡面ベルトに挟み込む際にバンクを形成させてもよいし、形成させなくてもよい。ダイは、リップ開度の自動調整機能を有したものであり、エアギャップは 100 mm 以下が好ましい。

鏡面ロールまたは鏡面ベルトは金属製であることが好ましい。鏡面ロールとしては金属剛体ロール、金属弾性体ロールなどを用いることができ、金弾弾性体ロールと金属剛体ロールとを組み合わせる用いることが好ましい。また、鏡面ロールまたは鏡面ベルトの表面温度は共に 130°C 以下であることが好ましい。また、一对の鏡面ロール若しくは鏡面ベルトは、少なくとも一方の表面温度が 60°C 以上であることが好ましい。このような表面温度に設定すると、押出機から吐出される溶融樹脂を自然放冷よりも速い速度で冷却することができ、表面平滑性に優れ且つヘイズの低いフィルムを製造し易い。一对のロールまたはベルトの間の線圧は好ましくは 10 N/mm 以上、より好ましくは 30 N/mm 以上である。押出成形で得られる未延伸フィルムの厚さは、 $10\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。フィルムのヘイズは、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ において、好ましくは 0.5% 以下、より好ましくは 0.3% 以下である。

[0095] 上記のようにして得られる未延伸フィルムに延伸処理を施してもよい。延

伸処理によって機械的強度が高まり、ひび割れし難いフィルムを得ることができる。延伸方法は特に限定されず、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法、チューブラー延伸法などを挙げることができる。均一に延伸でき高い強度のフィルムが得られるという観点から、延伸時の温度の下限は変性メタクリル樹脂または変性メタクリル樹脂組成物のガラス転移温度より10℃高い温度であり、延伸時の温度の上限は変性メタクリル樹脂または変性メタクリル樹脂組成物のガラス転移温度より40℃高い温度である。延伸は通常100～5000%/分で行われる。本発明の延伸フィルムの製造方法は、面積比で1.5～8倍の大きさに、少なくとも1方向に延伸することを含むことが好ましい。延伸の後、熱固定を行うことによって、熱収縮の少ないフィルムを得ることができる。延伸後のフィルムの厚さは10～200μmであることが好ましい。

[0096] 本発明の成形体の一形態であるフィルムの表面に機能層を設けてもよい。機能層としては、ハードコート層、アンチグレア層、反射防止層、スティッキング防止層、拡散層、防眩層、静電気防止層、防汚層、微粒子などの易滑性層を挙げることができる。

[0097] また、本発明のフィルムの少なくとも片面に、上記機能層との密着強度を向上させたり、他のフィルムとの接着剤もしくは粘着剤を介しての積層における接着強度を向上させたりするために、アンダーコート層を設けることが好ましい。

[0098] アンダーコート層には、樹脂成分として、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオール樹脂、ポリカルボン酸樹脂、セルロース誘導体樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等およびこれらの任意の複合樹脂が用いられる。これら樹脂および複合樹脂は、水酸基、アミノ基、イソシアネート基、カルボキシ基などの親水性基で変性されたものであってもよい。これらの樹脂に、イソシアネート基、エポキシ基、シランール基、ヒドラジド基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、アセトアセチル基、アジリジン基などの反応基を有する架橋剤を配合することが、耐久

性の観点から好ましい。溶剤としては、水；プロパノール、イソプロピパノール、ブタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノールなどのアルコール；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；メトキシエタノール、エトキシエタノールなどのエチレングリコールエステル等公知の溶剤を用いることができる。アンダーコート層を形成するにはマイクログラビア、バーコートなどの公知の塗工方式を用いることができる。アンダーコート層を形成する際には、その乾燥温度と時間が極めて重要であり、通常80℃以上、好ましくは85℃以上、より好ましくは90℃以上、更に好ましくは95℃以上の温度で乾燥させることが好ましい。さらに、架橋反応を完結させるため、熱処理することが好ましい。

[0099] 本発明の変性メタクリル樹脂または変性メタクリル樹脂組成物は、成形材料として好適である。本発明の成形体は、各種用途の部材にすることができる。具体的な用途としては、例えば、広告塔、スタンド看板、袖看板、欄間看板、屋上看板等の看板部品やマーキングフィルム；ショーケース、仕切板、店舗ディスプレイ等のディスプレイ部品；蛍光灯カバー、ムード照明カバー、ランプシェード、光天井、光壁、シャンデリア等の照明部品；家具、ペンダント、ミラー等のインテリア部品；ドア、ドーム、安全窓ガラス、間仕切り、階段腰板、バルコニー腰板、レジャー用建築物の屋根等の建築用部品；航空機風防、パイロット用バイザー、オートバイ、モーターボート風防、バス用遮光板、自動車用サイドバイザー、リアバイザー、ヘッドウィング、ヘッドライトカバー、自動車内装部材、バンパーなどの自動車外装部材等の輸送機関係部品；音響映像用銘板、ステレオカバー、テレビ保護マスク、自動販売機、携帯電話、パソコン等の電子機器部品；保育器、レントゲン部品等の医療機器部品；機械カバー、計器カバー、実験装置、定規、文字盤、観察窓等の機器関係部品；液晶保護板、導光板、導光フィルム、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、各種ディスプレイの前面板、拡散板等の光学関係部品；道路標識、案内板、カーブミラー、防音壁等の交通関係部品；その

他、温室、大型水槽、箱水槽、浴室部材、時計パネル、バスタブ、サニタリー、デスクマット、遊技部品、玩具、楽器、熔接時の顔面保護用マスク、太陽電池のバックシート、フレキシブル太陽電池用フロントシート、加飾フィルム；パソコン、携帯電話、家具、自動販売機、浴室部材などに用いる表面材料等を挙げることができる。

[0100] 本発明の変性メタクリル樹脂または変性メタクリル樹脂組成物と、他の材料とを積層することによって、積層体を得ることができる。積層体に用いられる他の材料としては、鋼材、熱可塑性樹脂、木材、ガラス等を挙げることができる。本発明によって得られる積層体は、壁紙；自動車内装部材表面；バンパーなどの自動車外装部材表面；携帯電話表面；家具表面；パソコン表面；自動販売機表面；浴槽などの浴室部材表面等に好適に用いることができる。

[0101] 積層体における、変性メタクリル樹脂を含有する層の厚さは、好ましくは0.04mm以上、より好ましくは0.04～0.20mm、特に好ましくは0.05～0.15mm、最も好ましくは0.06～0.10mmである。変性メタクリル樹脂を含有する層が薄すぎると、耐擦傷性が低下する恐れがある。変性メタクリル樹脂を含有する層が厚すぎると耐衝撃性が低下する恐れがある。

[0102] 積層体の総厚さは、用途に応じて適宜設定することができる。

液晶ディスプレイ等のフラットパネル及びタッチパネルディスプレイ等のディスプレイの保護板等の用途では、総厚さが、好ましくは0.5～3.0mm、より好ましくは0.8～2.5mmである。総厚さが小さすぎると剛性が不十分となる恐れがあり、総厚さが大きすぎると液晶ディスプレイ等のフラットパネル及びタッチパネルディスプレイ等の軽量化の妨げになる恐れがある。

[0103] 自動車等の輸送機及び建築物等の窓部材等に使用される樹脂グレー징の用途では、総厚さが、好ましくは3.0～8.0mm、より好ましくは4.0～6.0mmである。総厚さが小さすぎると剛性が不十分となる恐れが

あり、総厚さが大きすぎると自動車等の輸送機の軽量化の妨げになる恐れがある。

[0104] 自動車等の輸送機等に用いられる塗装代替材料としての加飾フィルムの用途では、総厚さが、好ましくは0.1～0.5 mm、より好ましくは0.2～0.4 mmである。総厚さが小さすぎても大きすぎても、成形加工性が不十分となり、成形時に割れなどの欠陥が生じる恐れがある。

[0105] 自動車等の輸送機等に用いられる塗装代替材料としての加飾フィルム等の用途では、耐衝撃性と耐擦傷性のバランスの観点から、積層体の総厚さに対する変性メタクリル樹脂含有層の厚さ（変性メタクリル樹脂含有層が複数ある場合は、各層の厚さの合計）が、好ましくは50%以下、より好ましくは5%～50%である。

[0106] 積層体に用いられる他の材料としての熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエステル樹脂、ポリスチレン等を挙げることができる。これらのうち、ポリカーボネートが好ましい。

[0107] ポリカーボネートの重量平均分子量（Mw）は特に制限されず、好ましくは10,000～100,000、より好ましくは20,000～70,000である。Mw 10,000以上のポリカーボネートを含有する層は耐衝撃性及び耐熱性に優れる。Mw 100,000以下のポリカーボネートを含有する層は成形性に優れる。

[0108] ポリカーボネートを含有する層は、必要に応じて、1種以上の他の重合体及び／又は各種添加剤を含むことができる。他の重合体及び各種添加剤としては、変性メタクリル樹脂組成物に含有させることができるものとして説明したものを挙げることができる。ポリカーボネートを含有する層中に含有する他の重合体の量は、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。ポリカーボネートを含有する層中に含有する添加剤の量は本発明の効果を損なわない範囲で適宜設定でき、例えば、ポリカーボネート100質量部に対して、酸化防止剤の含有量は0.01～1質量部、紫外線吸収剤の含有量は0.01～3質量部、光安定

剤の含有量は0.01～3質量部、滑剤の含有量は0.01～3質量部、染料・顔料の含有量は0.01～3質量部が好ましい。

ポリカーボネートへの他の重合体及び／又は添加剤を添加するタイミングは、特に制限されず、例えば、ポリカーボネートを重合反応によって製造する際、製造された後などを挙げるができる。

[0109] ポリカーボネートのガラス転移温度は、好ましくは120～160℃、より好ましくは135～155℃、特に好ましくは140～150℃である。

加熱溶融成形の安定性の観点から、ポリカーボネート含有層の構成樹脂のメルトフローレートは、好ましくは1～30g／10分、より好ましくは3～20g／10分、特に好ましくは5～10g／10分である。本明細書において、ポリカーボネート含有層の構成樹脂のメルトフローレートは、メルトインデクサーを用いて、温度300℃、1.2kg荷重下の条件で測定される値である。

[0110] ポリカーボネートは上記の物性を満たす限り市販品であってもよい。例えば、住化スタイロンポリカーボネート社製「カリバー（登録商標）」及び「SDポリカ（登録商標）」、三菱エンジニアリングプラスチック社製「ユーピロン／ノバレックス（登録商標）」、出光興産社製「タフロン（登録商標）」、帝人化成社製「パンライト（登録商標）」等の市販品の中から上記物性を満たすものを選択することができる。

[0111] 積層体の製造方法としては、例えば、接着、融着などによる貼合法、共押出法、塗布法などを挙げるができる。これらのうち共押出法が好ましい。

[0112] 本発明の成形体の一形態であるフィルムは透明性、耐熱性が高いため、光学用途に好適であり、偏光子保護フィルム、液晶保護板、携帯型情報端末の表面材、携帯型情報端末の表示窓保護フィルム、導光フィルム、銀ナノワイヤーやカーボンナノチューブを表面に塗布した透明導電フィルム、各種ディスプレイの前面板用途に特に好適である。本発明のフィルムは透明性、耐熱性が高いため、光学用途以外の用途として、赤外線カットフィルムや、防犯

フィルム、飛散防止フィルム、加飾フィルム、金属加飾フィルム、シュリンクフィルム、インモールドラベル用フィルムに使用することができる。

[0113] 本発明の成形体の一形態であるフィルムを偏光子保護フィルムや位相差フィルムとして用いる場合、偏光子フィルムの片面だけに積層してもよいし、両面に積層してもよい。偏光子フィルムと積層する際は、接着層や粘着層を介して積層することができる。偏光子フィルムとしては、ポリビニルアルコール系樹脂とヨウ素からなる延伸フィルムを用いることができ、その膜厚は1～100 μ mであることが好ましい。

[0114] 以下、実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、物性値等の測定は以下の方法によって実施した。

[0115] (重合転化率)

ガスクロマトグラフ(島津製作所社製;商品名GC-14A)に、カラム(GL Sciences Inc. 製;商品名InertCap 1(df=0.4 μ m、0.25mm I.D.×60m))を繋ぎ、インジェクション温度を180℃に、検出器温度を180℃に、カラム温度を60℃(5分間保持)から昇温速度10℃/分で200℃まで昇温して、10分間保持する条件にて測定を行い、この結果に基づいて重合転化率を算出した。

[0116] (分子量分布)

試験対象の樹脂材料4mgをテトラヒドロフラン5mlに溶解させて、さらに0.1 μ mのフィルターでろ過して試験対象溶液を調製した。

TSK gel Super Multipore HZM-M(東ソー社製)の2本とSuper HZ 4000(東ソー社製)を直列に繋いだカラムが取り付けられ、且つ検出部が示差屈折率検出器であるGPC装置(東ソー社製;商品名HLC-8320)に試験対象溶液20 μ lを注入して、クロマトグラムを測定した。溶離液としてテトラヒドロフランを流量:0.35ml/分で流し、カラム温度を40℃に設定した。

検量線は標準ポリスチレン10点のデータを用いて作成した。分子量40

0～5000000の範囲の標準ポリスチレンをゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定し、リテンションタイムと分子量との関係を示す検量線を作成した。クロマトグラムの高分子量側の傾きがゼロからプラスに変化する点と、低分子量側のピークの傾きがマイナスからゼロに変化する点を結んだ線をベースラインとした。クロマトグラムが複数のピークを示す場合は、最も高分子量側のピークの傾きがゼロからプラスに変化する点と、最も低分子量側のピークの傾きがマイナスからゼロに変化する点を結んだ線をベースラインとした。

[0117] (三連子表示のシンジオタクティシティ (r r))

樹脂試料について¹H-NMR測定を実施した。TMSを0 ppmとした際の0.6～0.95 ppmの領域の面積(X)、0.6～1.35 ppmの領域の面積(Y)とを計測し、式： $(X/Y) \times 100$ にて算出した値を三連子表示のシンジオタクティシティ (r r) (%)とした。

装置：核磁気共鳴装置 (B r u k e r 社製；ULTRA SHIELD 400 PLUS)

溶媒：重クロロホルム

測定核種：¹H

測定温度：室温

積算回数：64回

[0118] (ガラス転移温度 [T_g])

DSC曲線から求められる中間点ガラス転移温度をガラス転移温度として定義した。DSC曲線は、測定対象樹脂を、JIS K7121に準拠して、示差走査熱量計 (島津製作所製；商品名DSC-50) を用いて、230℃まで昇温し、次いで室温まで冷却し、その後、室温から230℃までを10℃/分で昇温させたときの、2回目の昇温時の示差走査熱量測定で得た。

[0119] (イミド化率)

¹H-NMR (B r u k e r 社製；商品名ULTRA SHIELD 400 PLUS) を用いて、樹脂の¹H-NMR測定を行い、3.5～3.8 p

p m 付近のメタクリル酸メチル単位中の $O-C H_3$ 基に由来するピークの面積 A と、 $3.0 \sim 3.3$ p m 付近の N -メチルグルタルイミド単位中の $N-C H_3$ 基に由来するピークの面積 B より、次式で求めた値をイミド化率とした。

$$(\text{イミド化率}) = [B / (A + B)] \times 100$$

[0120] (酸価)

0.3 g のポリマー試料を 37.5 ml のジクロロメタンおよび 37.5 ml のメタノールの混合溶媒の中で溶解した。これにフェノールフタレインエタノール溶液を 2 滴加えた後に、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液を 5 ml 加えた。この溶液に中和するまで 0.1 N 塩酸を滴下し、中和に達するまでに使用した塩酸の量と添加した塩基の量の差をミリ当量で算出して酸価とした。

[0121] (メルトフローレート [MFR])

JIS K 7210 に準拠して、 230°C 、3.8 kg 荷重、10 分間の条件で測定した。

[0122] (引張強度)

未延伸フィルムを $90\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ のサイズに切り出した。切り出した試験片をチャック間 70 mm にセットした引張り試験機（島津製作所製；商品名オートグラフ AG-1S 5 kN）にセットし、引張り速度 $5\text{ mm}/\text{分}$ にて引張り試験を行い、試験片が破断した時の応力を測定し引張強度を決定した。

[0123] (ヘイズ)

JIS K 7136 に準拠して、ヘイズメータ（村上色彩研究所製；商品名 HM-150）を用いて、上記した未延伸フィルムのヘイズを測定した。

[0124] (全光線透過率)

JIS K 7361-1 に準じて、ヘイズメータ（村上色彩研究所製；商品名 HM-150）を用いて未延伸フィルムの全光線透過率を測定した。

[0125] (フィルム中の異物量)

未延伸フィルムを1 m×1 mのサイズに切り出した。これを艶消しの黒色布の上に置き、三波長蛍光灯を点灯すると異物が輝点として目視観察されるので、その輝点の個数を数えて、1 m²当りの異物量として算出し、以下の基準にて評価した。なお、輝点が目視観察された部分を光学顕微鏡で拡大しJIS P 8208に準拠して幅×長さの値を測定しその面積を算出するといずれも0.03 mm²を超える。

○：20個未満

×：20個以上

[0126] (表面平滑性)

二軸延伸フィルムの表面を目視により観察し、以下の基準にて表面平滑性を評価した。

○：表面が平滑である。

×：表面に凹凸がある。

[0127] アニオン溶液重合法によってメタクリル樹脂〔A-a〕～〔A-k〕を用意した。

[0128] メタクリル樹脂〔A-a〕：重量平均分子量 $M_w = 69000$ 、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 $M_w/M_n = 1.05$ 、三連子表示のシンジオタクティシティ(r_r) = 74%、ガラス転移温度 = 131℃、分子量200000以上の樹脂成分の含有量 = 0.00質量%、MFR (230℃、3.8 kg) = 1.6 g/10分、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量 = 100質量%。

[0129] メタクリル樹脂〔A-b〕：重量平均分子量 $M_w = 110000$ 、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 $M_w/M_n = 1.05$ 、三連子表示のシンジオタクティシティ(r_r) = 74%、ガラス転移温度 = 131℃、分子量200000以上の樹脂成分の含有量 = 0.50質量%、MFR (230℃、3.8 kg) = 0.2 g/10分、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量 = 100質量%。

[0130] メタクリル樹脂〔A-c〕：重量平均分子量 $M_w = 98000$ 、数平均分子量

Mnに対する重量平均分子量Mwの比 $Mw/Mn = 1.91$ 、三連子表示のシンジオタクティシティ (r_r) = 52%、ガラス転移温度 = 120℃、分子量200000以上の樹脂成分の含有量 = 9.68質量%、MFR (230℃、3.8 kg) = 1.6 g/10分、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量 = 100質量%。

[0131] メタクリル樹脂 [A-d] : 重量平均分子量Mw = 74400、数平均分子量Mnに対する重量平均分子量Mwの比 $Mw/Mn = 1.90$ 、三連子表示のシンジオタクティシティ (r_r) = 52%、ガラス転移温度 = 120℃、分子量200000以上の樹脂成分の含有量3.94質量%、MFR (230℃、3.8 kg) = 2.7 g/10分、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量 = 100質量%。

[0132] メタクリル樹脂 [A-e] : 重量平均分子量Mw = 74000、数平均分子量Mnに対する重量平均分子量Mwの比 $Mw/Mn = 1.85$ 、三連子表示のシンジオタクティシティ (r_r) = 55%、ガラス転移温度 = 121℃、分子量200000以上の樹脂成分の含有量 = 3.55質量%、MFR (230℃、3.8 kg) = 2.5 g/10分、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量 = 100質量%。

[0133] メタクリル樹脂 [A-f] : 重量平均分子量Mw = 71000、数平均分子量Mnに対する重量平均分子量Mwの比 $Mw/Mn = 1.72$ 、三連子表示のシンジオタクティシティ (r_r) = 59%、ガラス転移温度 = 123℃、分子量200000以上の樹脂成分の含有量 = 2.83質量%、MFR (230℃、3.8 kg) = 2.0 g/10分、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量 = 100質量%。

[0134] メタクリル樹脂 [A-g] : 重量平均分子量Mw = 69000、数平均分子量Mnに対する重量平均分子量Mwの比 $Mw/Mn = 1.57$ 、三連子表示のシンジオタクティシティ (r_r) = 63%、ガラス転移温度 = 125℃、分子量200000以上の樹脂成分の含有量 = 2.06質量%、MFR (230℃、3.8 kg) = 1.9 g/10分、メタクリル酸メチルに由来する構

造単位の含有量＝１００質量％。

[0135] メタクリル樹脂〔A-h〕：重量平均分子量 M_w ＝６５０００、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n ＝１．３６、三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）＝６７％、ガラス転移温度＝１２７℃、分子量２０００００以上の樹脂成分の含有量＝１．０８質量％、MFR（２３０℃、３．８ｋｇ）＝１．８ｇ／１０分、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量＝１００質量％。

[0136] メタクリル樹脂〔A-i〕：重量平均分子量 M_w ＝６４３００、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n ＝１．３４、三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）＝７０％、ガラス転移温度＝１２８℃、分子量２０００００以上の樹脂成分の含有量＝０．８５質量％、MFR（２３０℃、３．８ｋｇ）＝１．７ｇ／１０分、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量＝１００質量％。

[0137] メタクリル樹脂〔A-j〕：重量平均分子量 M_w ＝７６４００、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n ＝１．５３、三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）＝６４％、ガラス転移温度＝１２６℃、分子量２０００００以上の樹脂成分の含有量＝４．０６質量％、MFR（２３０℃、３．８ｋｇ）＝１．６ｇ／１０分、メタクリル酸メチルに由来する構造単位含有量＝１００質量％。

[0138] メタクリル樹脂〔A-k〕：重量平均分子量 M_w ＝１０２４００、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n ＝１．５９、三連子表示のシンジオタクティシティ（ r_r ）＝６４％、ガラス転移温度＝１２６℃、分子量２０００００以上の樹脂成分の含有量＝５．１０質量％、MFR（２３０℃、３．８ｋｇ）＝０．６ｇ／１０分、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量＝１００質量％。

[0139] ＜実施例１a＞

輸送部、溶融混練部、脱揮部および排出部からなり且つスクリュウ回転数１２０rpmおよび温度２５０℃に設定された二軸押出機（テクノベル社製

；商品名KZW20TW-45MG-NH-600)の輸送部にメタクリル樹脂〔A-f〕を2kg/hで供給し、ニーディングブロックの設置された溶融混練部においてモノメチルアミンを0.04kg/hで二軸押出機の添加剤供給口から注入し、メタクリル樹脂〔A-f〕とモノメチルアミンとを反応させた。なお、反応ゾーンの末端のスクリーにリバースフライトを設置した。

20 Torr (約2.7 kPa) に設定された脱揮部において、副生成物および過剰のモノメチルアミンを、溶融混練部を通過した溶融樹脂から揮発させ、ベントを通して排出した。

二軸押出機の排出部の末端に設けられたダイスからストランドとして押し出された溶融樹脂を、水槽で冷却し、その後、ペレタイザでカットしてペレット状のメタクリル樹脂〔1-1〕を得た。

[0140] 輸送部、溶融混練部、脱揮部および排出部からなり且つスクリー回転数100 rpmおよび温度230℃に設定された二軸押出機（テクノベル社製；商品名KZW20TW-45MG-NH-600)の輸送部にメタクリル樹脂〔1-1〕を1kg/hで供給し、ニーディングブロックの設置された溶融混練部において、炭素ジメチル0.8質量部およびトリエチルアミン0.2質量部からなる液を0.01kg/hで注入し、メタクリル樹脂〔1-1〕中のカルボキシ基に炭素ジメチルを反応させた。なお、反応ゾーンの末端のスクリーにリバースフライトを設置した。

20 Torr (約2.7 kPa) に設定された脱揮部において、副生成物および過剰の炭酸ジメチルを、溶融混練部を通過した溶融樹脂から揮発させ、ベントを通して排出した。二軸押出機の排出部の末端に設けられたダイスからストランドとして押し出された溶融樹脂を、水槽で冷却し、その後、ペレタイザでカットしてペレット状のメタクリル樹脂〔1-2〕を得た。

[0141] 輸送部、溶融混練部、脱揮部および排出部からなり且つスクリー回転数100 rpmおよび温度230℃に設定された二軸押出機（テクノベル社製；商品名KZW20TW-45MG-NH-600)の輸送部にメタクリル

樹脂〔1-2〕を1kg/hrで供給した。20Torr（約2.7kPa）に設定された脱揮部において、未反応物などの揮発分を、溶融混練部を通過した溶融樹脂から揮発させ、ベントを通して排出した。

二軸押出機の排出部の末端に設けられたダイスからストランドとして押し出された溶融樹脂を、水槽で冷却し、その後、ペレタイザでカットしてペレット状の変性メタクリル樹脂〔1〕を得た。変性メタクリル樹脂〔1〕は、重量平均分子量 M_w が72900で、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が1.72で、重量平均分子量 M_w に対するピークトップ分子量 M_p の比 M_p/M_w が0.969で、分子量200000以上の樹脂成分含有量が2.85質量%で、イミド化率が3.6モル%で、ガラス転移温度が128℃で、酸価が0.27mmol/gであった。

[0142] <実施例1b>

変性メタクリル樹脂〔1〕を80℃で12時間乾燥させた。65mmφ単軸押出機を用いて、樹脂温度260℃にて、変性メタクリル樹脂〔1〕をTダイから押し出し、それを表面温度85℃の金属弾性体ロールと表面温度85℃の金属剛体ロールで挟み込んで引き取り、厚さ160μmの未延伸フィルムを得た。未延伸フィルムについて、全光線透過率、ヘイズ、引張破断強度および異物発生量を測定した。その結果を表1に示す。

[0143] この未延伸フィルムから100mm×100mmのサイズの試験片を切り出した。試験片を、パンタグラフ式二軸延伸試験機（東洋精機製作所社製）にセットし、変性メタクリル樹脂〔1〕のガラス転移温度より20℃高い温度にて、縦延伸速度1000%/分、縦延伸倍率2倍、横延伸速度1000%/分、横延伸倍率2倍で、同時二軸延伸した。同時二軸延伸されたフィルムを徐冷して、厚さ40μmの二軸延伸フィルムを得た。二軸延伸フィルムについて、表面平滑性を評価した。その結果を表1に示す。

[0144] <実施例2>

メタクリル樹脂〔A-f〕の代わりに、メタクリル樹脂〔A-g〕を用いた以外は、実施例1aと同じ方法で、変性メタクリル樹脂〔2〕を得た。変性メタ

クリル樹脂〔2〕は、重量平均分子量 M_w が68600で、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が1.57で、重量平均分子量 M_w に対するピークトップ分子量 M_p の比 M_p/M_w が0.999で、分子量200000以上の樹脂成分含有量が2.12質量%で、イミド化率が3.5モル%で、ガラス転移温度が130℃で、酸価が0.28mmol/gであった。

[0145] 変性メタクリル樹脂〔1〕の替わりに、変性メタクリル樹脂〔2〕を用いた以外は、実施例1bと同じ方法で、未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムについての、評価結果を表1に示す。

[0146] <実施例3>

メタクリル樹脂〔A-f〕の替わりに、メタクリル樹脂〔A-h〕を用いた以外は、実施例1aと同じ方法で、変性メタクリル樹脂〔3〕を得た。変性メタクリル樹脂〔3〕は、重量平均分子量 M_w が64600で、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が1.36で、重量平均分子量 M_w に対するピークトップ分子量 M_p の比 M_p/M_w が1.046で、分子量200000以上の樹脂成分含有量が1.10質量%で、イミド化率が3.5モル%で、ガラス転移温度が132℃で、酸価が0.28mmol/gであった。

[0147] 変性メタクリル樹脂〔1〕の替わりに、変性メタクリル樹脂〔3〕を用いた以外は、実施例1bと同じ方法で、未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムについての、評価結果を表1に示す。

[0148] <実施例4>

メタクリル樹脂〔A-f〕の替わりに、メタクリル樹脂〔A-g〕を用いた以外は、実施例1aと同じ方法で、変性メタクリル樹脂〔4-a〕を得た。

変性メタクリル樹脂〔4-a〕100質量部に、紫外線吸収剤（ADEKA社製；LA-F70）0.8質量部を添加し、二軸押出機（テクノベル社製

；商品名KZW20TW-45MG-NH-600）にて混練して、ペレット状の変性メタクリル樹脂組成物〔4〕を得た。変性メタクリル樹脂組成物〔4〕は、重量平均分子量 M_w が68500で、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が1.58で、重量平均分子量 M_w に対するピークトップ分子量 M_p の比 M_p/M_w が0.994で、分子量200000以上の樹脂成分含有量が2.10質量%で、イミド化率が3.5モル%で、ガラス転移温度が130℃で、酸価が0.28mmol/gであった。

[0149] 変性メタクリル樹脂〔1〕の替わりに、変性メタクリル樹脂組成物〔4〕を用いた以外は、実施例1bと同じ方法で、未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムについての、評価結果を表1に示す。

[0150] <実施例5a>

輸送部、溶融混練部、脱揮部および排出部からなり且つスクリー回転数120rpmおよび温度250℃に設定された二軸押出機（テクノベル社製；商品名KZW20TW-45MG-NH-600）の輸送部にメタクリル樹脂〔A-g〕を2kg/hrで供給し、ニーディングブロックの設置された溶融混練部においてモノメチルアミンを0.24kg/hrで二軸押出機の添加剤供給口から注入し、メタクリル樹脂〔A-g〕とモノメチルアミンとを反応させた。なお、反応ゾーンの末端のスクリーにリバースフライトを設置した。

20Torr（約2.7kPa）に設定された脱揮部において、副生成物および過剰のモノメチルアミンを、溶融混練部を通過した溶融樹脂から揮発させ、ベントを通して排出した。

二軸押出機の排出部の末端に設けられたダイスからストランドとして押し出された溶融樹脂を、水槽で冷却し、その後、ペレタイザでカットしてペレット状のメタクリル樹脂〔5-1〕を得た。

[0151] 輸送部、溶融混練部、脱揮部および排出部からなり且つスクリー回転数

100 rpmおよび温度250℃に設定された二軸押出機（テクノベル社製；商品名KZW20TW-45MG-NH-600）の輸送部にメタクリル樹脂〔5-1〕を1 kg/h rで供給し、ニーディングブロックの設置された熔融混練部において、炭素ジメチル4質量部およびトリエチルアミン1質量部からなる液を0.05 kg/h rで注入し、メタクリル樹脂〔5-1〕中のカルボキシ基に炭素ジメチルを反応させた。なお、反応ゾーンの末端のスクリーにリバースフライトを設置した。

20 Torr（約2.7 kPa）に設定された脱揮部において、副生成物および過剰の炭酸ジメチルを、熔融混練部を通過した熔融樹脂から揮発させ、ベントを通して排出した。

二軸押出機の排出部の末端に設けられたダイスからストランドとして押し出された熔融樹脂を、水槽で冷却し、その後、ペレタイザでカットしてペレット状のメタクリル樹脂〔5-2〕を得た。

[0152] 輸送部、熔融混練部、脱揮部および排出部からなり且つスクリー回転数100 rpmおよび温度240℃に設定された二軸押出機（テクノベル社製；商品名KZW20TW-45MG-NH-600）の輸送部にメタクリル樹脂〔5-2〕を1 kg/h rで供給した。

20 Torr（約2.7 kPa）に設定された脱揮部において、未反応物などの揮発分を、熔融混練部を通過した熔融樹脂から揮発させ、ベントを通して排出した。

二軸押出機の排出部の末端に設けられたダイスからストランドとして押し出された熔融樹脂を、水槽で冷却し、その後、ペレタイザでカットしてペレット状の変性メタクリル樹脂〔5〕を得た。変性メタクリル樹脂〔5〕は、重量平均分子量M_wが68200で、数平均分子量M_nに対する重量平均分子量M_wの比M_w/M_nが1.59で、重量平均分子量M_wに対するピークトップ分子量M_pの比M_p/M_wが0.984で、分子量200000以上の樹脂成分含有量が2.24質量%で、イミド化率が29モル%で、ガラス転移温度が145℃で、酸価が0.09 mmol/gであった。

[0153] <実施例 5 b>

変性メタクリル樹脂〔1〕の替わりに、変性メタクリル樹脂〔5〕を用いた以外は、実施例 1 b と同じ方法で、未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムについての、評価結果を表 1 に示す。

[0154] <比較例 1>

メタクリル樹脂〔A-f〕の替わりに、メタクリル樹脂〔A-c〕を用いた以外は、実施例 1 a と同じ方法で、変性メタクリル樹脂〔6〕を得た。変性メタクリル樹脂〔6〕は、重量平均分子量 M_w が 98500 で、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が 1.92 で、重量平均分子量 M_w に対するピークトップ分子量 M_p の比 M_p/M_w が 0.934 で、分子量 200000 以上の樹脂成分含有量が 9.68 質量%で、イミド化率が 3.6 モル%で、ガラス転移温度が 125℃で、酸価が 0.27 mmol/g であった。

変性メタクリル樹脂〔1〕の替わりに、変性メタクリル樹脂〔6〕を用いた以外は、実施例 1 b と同じ方法で、未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムについての、評価結果を表 1 に示す。

[0155] <比較例 2>

メタクリル樹脂〔A-f〕の替わりに、メタクリル樹脂〔A-e〕を用いた以外は、実施例 1 a と同じ方法で、変性メタクリル樹脂〔7〕を得た。変性メタクリル樹脂〔7〕は、重量平均分子量 M_w が 74000 で、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が 1.84 で、重量平均分子量 M_w に対するピークトップ分子量 M_p の比 M_p/M_w が 0.941 で、分子量 200000 以上の樹脂成分含有量が 3.55 質量%で、イミド化率が 3.6 モル%で、ガラス転移温度が 126℃で、酸価が 0.27 mmol/g であった。

変性メタクリル樹脂〔1〕の替わりに、変性メタクリル樹脂〔7〕を用い

た以外は、実施例 1 b と同じ方法で、未延伸フィルムを得た。未延伸フィルムは脆く割れやすいものであった。そのため、全光線透過率、ヘイズ、引張破断強度を測定できなかった。次いで、実施例 1 b と同じ方法で、二軸延伸フィルムを得ようとしたが、延伸の途中でフィルムが破断して延伸フィルムを得ることができなかった。

[0156] <比較例 3>

メタクリル樹脂 [A-f] の代わりに、メタクリル樹脂 [A-h] を用いた以外は、実施例 1 a と同じ方法で、変性メタクリル樹脂 [8] を得た。変性メタクリル樹脂 [8] は、重量平均分子量 M_w が 64000 で、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が 1.35 で、重量平均分子量 M_w に対するピークトップ分子量 M_p の比 M_p/M_w が 1.077 で、分子量 200000 以上の樹脂成分含有量が 2.80 質量%で、イミド化率が 3.5 モル%で、ガラス転移温度が 133℃で、酸価が 0.28 mmol/g であった。

変性メタクリル樹脂 [1] の代わりに、変性メタクリル樹脂 [8] を用いた以外は、実施例 1 b と同じ方法で、未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムについての、評価結果を表 1 に示す。

[0157] <比較例 4>

メタクリル樹脂 [A-f] の代わりに、メタクリル樹脂 [A-j] を用いた以外は、実施例 1 a と同じ方法で、変性メタクリル樹脂 [9] を得た。変性メタクリル樹脂 [9] は、重量平均分子量 M_w が 76000 で、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が 1.53 で、重量平均分子量 M_w に対するピークトップ分子量 M_p の比 M_p/M_w が 0.894 で、分子量 200000 以上の樹脂成分含有量が 4.06 質量%で、イミド化率が 3.5 モル%で、ガラス転移温度が 130℃で、酸価が 0.28 mmol/g であった。

変性メタクリル樹脂 [1] の代わりに、変性メタクリル樹脂 [9] を用い

た以外は、実施例 1 b と同じ方法で、未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムについての、評価結果を表 1 に示す。

[0158] <比較例 5>

メタクリル樹脂〔A-f〕の替わりに、メタクリル樹脂〔A-k〕を用いた以外は、実施例 1 a と同じ方法で、変性メタクリル樹脂〔10〕を得た。変性メタクリル樹脂〔10〕は、重量平均分子量 M_w が 102000 で、数平均分子量 M_n に対する重量平均分子量 M_w の比 M_w/M_n が 1.59 で、重量平均分子量 M_w に対するピークトップ分子量 M_p の比 M_p/M_w が 1.133 で、分子量 200000 以上の樹脂成分含有量が 5.10 質量%で、イミド化率が 3.5 モル%で、ガラス転移温度が 130℃で、酸価が 0.28 mmol/g であった。

変性メタクリル樹脂〔1〕の替わりに、変性メタクリル樹脂〔10〕を用いた以外は、実施例 1 b と同じ方法で、未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムについての、評価結果を表 1 に示す。

[0159] [表1]

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
M_w/M_n	1.72	1.57	1.36	1.58	1.59	1.92	1.84	1.35	1.53	1.59
M_p/M_w	0.969	0.999	1.046	0.994	0.984	0.934	0.941	1.077	0.894	1.133
二軸延伸性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
全光線透過率 [%]	92	92	92	92	92	92	—	92	92	92
ヘイズ(23℃) [%]	0.4	0.4	0.5	0.4	0.6	0.5	—	0.5	0.5	0.5
引張り破断強度[MPa]	84	86	87	86	74	80	—	88	86	88
異物発生量	○	○	○	○	○	×	—	○	×	×
表面平滑性	○	○	○	○	○	×	—	×	×	×

[0160] 表 1 が示すように、重量平均分子量 M_w に対するピークトップ分子量 M_p の比 M_p/M_w が 0.95 未満または 1.07 超過である変性メタクリル樹脂

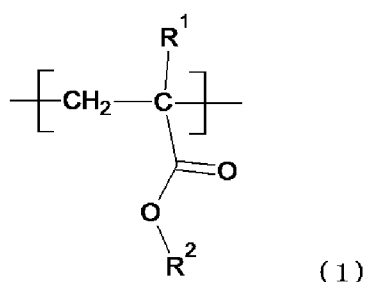
脂を用いてなる成形体（比較例）は、表面平滑性に劣るか、または異物の発生数が多い。

これに対して、重量平均分子量 M_w に対するピークトップ分子量 M_p の比 M_p/M_w が0.95以上1.07以下である変性メタクリル樹脂または変性メタクリル樹脂組成物を用いてなる成形体（実施例）は、表面平滑性に優れ且つ異物の発生数が少ない。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表される構造単位(M)と、ラクトン環単位、無水グルタル酸単位およびN-置換若しくは無置換グルタリミド単位からなる群より選ばれる少なくともひとつの環構造を主鎖に有する構造単位(R)と、を有して成り、且つ

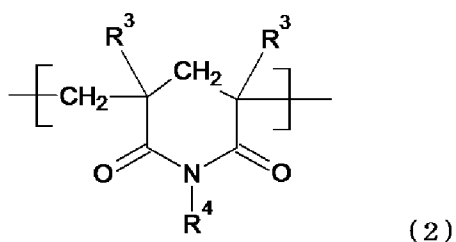
ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)に対するピークトップ分子量(M_p)の比(M_p/M_w)が0.95～1.07である、樹脂。



(式(1)中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R²は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基または芳香環を含む炭素数6～15の有機基である。)

[請求項2] 構造単位(M)がメタクリル酸メチルに由来する単位である、請求項1に記載の樹脂。

[請求項3] 構造単位(R)が式(2)で表される単位である、請求項1または2に記載の樹脂。



(式(2)中、R³は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基であり、R⁴は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基または芳香環を含む炭素数6～15の有機基

である。)

- [請求項4] ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の分子量の分布において、分子量200000以上の成分の割合が4.0質量%未満である、請求項1～3のいずれかひとつに記載の樹脂。
- [請求項5] 三連子表示のシンジオタクティシティ (r_r) が56%以上70%以下であるメタクリル樹脂に環構造形成反応をさせることを含む、請求項1～4のいずれかひとつに記載の樹脂の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれかひとつに記載の樹脂を含有する樹脂組成物。
- [請求項7] 紫外線吸収剤および請求項1～4のいずれかひとつに記載の樹脂を含有する樹脂組成物。
- [請求項8] 式(1)で表される構造単位(M)と、ラクトン環単位、無水グルタル酸単位およびN-置換若しくは無置換グルタリミド単位からなる群より選ばれる少なくともひとつの環構造を主鎖に有する構造単位(R)とを有して成る樹脂を含有し、且つ
ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)に対するピークトップ分子量(M_p)の比(M_p/M_w)が0.95～1.07である、樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項1～4のいずれかひとつに記載の樹脂または請求項6～8のいずれかひとつに記載の樹脂組成物からなる成形体。
- [請求項10] 請求項1～4のいずれかひとつに記載の樹脂または請求項6～8のいずれかひとつに記載の樹脂組成物からなるフィルム。
- [請求項11] 請求項1～4のいずれかひとつに記載の樹脂または請求項6～8のいずれかひとつに記載の樹脂組成物からなる延伸フィルム。
- [請求項12] 請求項10に記載のフィルムを、面積比で1.5～8倍の大きさに、少なくとも1方向に延伸することを含む、延伸フィルムの製造方法。

- [請求項13] 請求項1～4のいずれかひとつに記載の樹脂または請求項6～8のいずれかひとつに記載の樹脂組成物からなる偏光子保護フィルム。
- [請求項14] 請求項1～4のいずれかひとつに記載の樹脂または請求項6～8のいずれかひとつに記載の樹脂組成物を含有する層と、他の熱可塑性樹脂を含有する層とを有する積層体。
- [請求項15] 他の熱可塑性樹脂がポリカーボネートである、請求項14に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/044402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F8/16(2006.01)i, B29C55/02(2006.01)i, C08F8/48(2006.01)i,
C08F20/00(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, B29K35/00(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. C08F8/16, B29C55/02, C08F8/48, C08F20/00, G02B5/30, B29K35/00

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-179103 A (KURARAY CO., LTD.) 05 October	1-14
Y	2017, claims 1-3, 5-11, production example 4, examples 1a, 3 (Family: none)	15
Y	WO 2016/167292 A1 (KURARAY CO., LTD.) 20 October 2016, claims 1-6, paragraph [0190] & EP 3284784 A1 claims, paragraph [0226] & CN 107531978 A & KR 10-2017-0138417 A	15
A	JP 2018-35225 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 08 March 2018, claims 1, 5, example 8 (Family: none)	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 December 2019 (18.12.2019)

Date of mailing of the international search report
07 January 2020 (07.01.2020)

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/JP2019/044402

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-132981 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 03 August 2017, paragraph [0143] & KR 10-2017-0087815 A	1-15
A	WO 98/16561 A1 (NIPPON CARBIDE INDUSTRIES CO., INC.) 23 April 1998, claim 5, page 11, lines 10-16, examples 1-5 & EP 931795 A1 claims examples	1-15
A	JP 2010-13613 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 21 January 2010, claims 1, 2 (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/044402

- Concerning the violation of the clarity

The invention in claim 1 pertains to a "resin including a structural unit (M) represented by formula (1) (formula abbreviation) and a structural unit (R) having, in a main chain, at least one ring structure selected from the group consisting of a lactone ring unit, a glutaric anhydride unit, and an N-substituted or unsubstituted glutarimide unit, wherein the ratio of the peak top molecular weight (Mp) to the polystyrene-equivalent weight average molecular weight (Mw) measured by gel permeation chromatography (Mp/Mw) is 0.95-1.07."

Considering example 3 and comparative example 3 of the description of this application, both example 3 and comparative example 3 discloses the purport in which a modified methacrylic resin was obtained in the same manner as in Example 1a except that methacrylic resin [A-h] was used instead of methacrylic resin [A-f], and the modified methacrylic resin was understood to be obtained by the same manufacturing method, but in particular, have an example that satisfies the range of Mp/Mw set forth in claim 1 and an example that does not satisfy the range, and also differs in Mw, Mw/Mn, the content of the resin having a molecular weight of 200,000 or more, and the glass transition temperature.

Accordingly, if the modified methacrylic resins obtained by the same manufacturing method using the same precursor polymer show different ratios of Mp/Mw, it is not clear what Mp/Mw specifies as a result, and the resin which is specified by said ratio is not clear as an invention.

The invention in claim 8 that is an independent claim but has no definition regarding formula (1) is unclear.

In addition, the search was carried out by assuming formula (1) set forth in claim 8 to be formula (1) set forth in claim 1.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F8/16(2006.01)i, B29C55/02(2006.01)i, C08F8/48(2006.01)i, C08F20/00(2006.01)i,
G02B5/30(2006.01)i, B29K35/00(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. C08F8/16, B29C55/02, C08F8/48, C08F20/00, G02B5/30, B29K35/00

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
X Y	JP 2017-179103 A (株式会社クラレ) 2017.10.05, 請求項 1-3, 5-11、製造例 4、実施例 1a, 3 (ファミリーなし)	1-14 15
Y	WO 2016/167292 A1 (株式会社クラレ) 2016.10.20, 請求項 1-6、段落[0190] & EP 3284784 A1 Claims [0226] & CN 107531978 A & KR 10-2017-0138417 A	15
A	JP 2018-35225 A (旭化成株式会社) 2018.03.08, 請求項 1, 5、実施例 8 (ファミリーなし)	1-15

☑ 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

18.12.2019

国際調査報告の発送日

07.01.2020

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)

阪▲崎▼ 裕美

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3233

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2017-132981 A (旭化成株式会社) 2017.08.03, 段落[0143] & KR 10-2017-0087815 A	1-15
A	WO 98/16561 A1 (日本カーバイド工業株式会社) 1998.04.23, 請求項 5、11 頁 10-16 行、実施例 1-5 & EP 931795 A1 Claims Examples	1-15
A	JP 2010-13613 A (東レ株式会社) 2010.01.21, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-15

・明確性違反について

請求項1に係る発明は、「式(1)(式略)で表される構造単位(M)と、ラクトン環単位、無水グルタル酸単位およびN-置換若しくは無置換グルタリミド単位からなる群より選ばれる少なくともひとつの環構造を主鎖に有する構造単位(R)と、を有して成り、且つ

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)に対するピークトップ分子量(M_p)の比(M_p/M_w)が0.95~1.07である、樹脂。」である。

本願明細書の実施例3及び比較例3を参酌するに、両者はメタクリル樹脂[A-f]の替わりに、メタクリル樹脂[A-h]を用いた以外は、実施例1aと同じ方法で、変性メタクリル樹脂を得た旨記載されており、同じ製造方法によって得られたと解されるが、特に M_p/M_w が請求項1に記載の範囲を満たす例と満たさない例となっており、また、 M_w 、 M_w/M_n 、分子量20万以上の樹脂の含有量、ガラス転移温度においても異なっている。

したがって、同じ前駆体ポリマーを用いて同じ製法によって得られた変性メタクリル樹脂が異なる M_p/M_w を示すのであれば、結果として M_p/M_w は何を特定しているのか分からず、当該比で規定されている樹脂が発明として明確でない。

請求項8に係る発明は、独立項であるにもかかわらず、式(1)について定義されておらず、発明が不明確となっている。

なお、調査は、請求項8に記載の式(1)は、請求項1に記載の式(1)であるとみなして行った。