

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年11月20日(20.11.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/185508 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 20/12 (2006.01) C08L 33/10 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063039
- (22) 国際出願日: 2014年5月16日(16.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-104430 2013年5月16日(16.05.2013) JP  
特願 2014-010845 2014年1月23日(23.01.2014) 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1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 高橋 享(TAKAHASHI, Toru); 〒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). 小澤 宙(OZAWA, Hiroshi); 〒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28号株式会社クラレ内 Niigata (JP). 野本 祐作(NOMOTO, Yusaku); 〒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 東京都港区三田二丁目14番5号 フロイントウ三田712 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2014/185508 A1

(54) Title: FILM

(54) 発明の名称: フィルム

(57) Abstract: According to the invention, a film is obtained by forming a methacrylic resin composition which comprises 100 parts by mass of a methacrylic resin (A) that has a triad syndiotacticity (rr) of 58% or more, a weight-average molecular weight of 50000 to 150000, a content of components having molecular weights of 200000 or more of 0.1 to 10mass%, and a content of components having molecular weights of less than 15000 of 0.2 to 5mass% and which preferably contains 1 to 10 parts by mass of a polycarbonate resin. Further, a polarizer-protecting film which consists of said film is obtained.

(57) 要約: 三連子表示のシンジオタクティシティ (rr) が58%以上であり、重量平均分子量が50000~150000であり、分子量200000以上の成分の含有量が0.1~10質量%であり、かつ分子量15000未満の成分の含有量が0.2~5質量%であるメタクリル樹脂 (A) 100質量部と、好ましくはポリカーボネート樹脂1~10質量部とを含有するメタクリル樹脂組成物を成形することによってフィルムを得る。該フィルムからなる偏光子保護フィルムを得る。

## 明 細 書

発明の名称：フィルム

### 技術分野

[0001] 本発明は、フィルムに関する。より詳細に、本発明は、透明性が高く、熱収縮率が小さく、厚さが均一で且つ表面平滑性に優れる、メタクリル樹脂を含んで成るフィルムに関する。

### 背景技術

[0002] 液晶表示装置には各種の樹脂製フィルムが使用されている。このうち偏光子保護フィルムには、トリアセチルセルロースが主に使用されている。しかしながら、トリアセチルセルロースからなるフィルムは透湿度が高いため、薄膜化するにしたがって、偏光子の品質低下を引き起こす傾向となる。偏光子保護フィルムの改良は液晶表示装置の薄型化において課題となっている。

[0003] そこで、新たな偏光子保護フィルムの材料としてメタクリル樹脂が検討されている。メタクリル樹脂からなるフィルムを延伸処理すると靱性が高まることが知られている（特許文献1参照）。ところが、一般メタクリル樹脂のガラス転移温度は110℃程度と低いため、メタクリル樹脂からなる延伸フィルムは熱収縮しやすい。

[0004] メタクリル樹脂は、シンジオタクティシティが高いほど、ガラス転移温度が高いことが知られている。シンジオタクティシティが高いメタクリル樹脂の製造方法としては、アニオン重合による方法が挙げられる（特許文献2、3参照）。しかしながら、これらの方法で得られるメタクリル樹脂は成形加工性に劣るため、該メタクリル樹脂からなるフィルムは表面平滑性に劣る傾向がある。分子量を低くすることで成形加工性を改善できることが知られているが、得られるフィルムの力学強度が低下するという別の課題を生じる。このため、シンジオタクティシティが高いメタクリル樹脂からなるフィルムはいまだ実用化に至っていない。

### 先行技術文献

## 特許文献

- [0005] 特許文献1：特公昭57-32942号公報  
特許文献2：特開平10-273505号公報  
特許文献3：特開2002-327012号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、透明性が高く、熱収縮率が小さく、厚さが均一で且つ表面平滑性に優れる、メタクリル樹脂を含んで成るフィルムを提供することである。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 前記の目的を達成すべく検討した結果、以下の形態を包含する本発明を完成するに至った。

〔1〕三連子表示のシンジオタクティシティ（ $r r$ ）が58%以上であり、重量平均分子量が50000～150000であり、分子量200000以上の成分の含有量が0.1～10%であり、且つ分子量15000未満の成分の含有量が0.2～5%であるメタクリル樹脂（A）を含んで成るフィルム。

〔2〕前記メタクリル樹脂（A）は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が99質量%以上である、〔1〕に記載のフィルム。

〔3〕前記メタクリル樹脂（A）は、温度230℃、荷重3.8kgで測定したメルトフローレートが0.1g/10分以上10g/10分以下である、

〔1〕または〔2〕に記載のフィルム。

- [0008] 〔4〕三連子表示のシンジオタクティシティ（ $r r$ ）が58%以上であり、重量平均分子量が50000～150000であり、分子量200000以上の成分の含有量が0.1～10%であり、且つ分子量15000未満の成分の含有量が0.2～5%であるメタクリル樹脂（A）100質量部と、ポリカーボネート樹脂1～10質量部とを含んで成るフィルム。

〔5〕前記メタクリル樹脂(A)は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が99質量%以上である、〔4〕に記載のフィルム。

〔6〕前記メタクリル樹脂(A)は、温度230℃、荷重3.8kgで測定したメルトフローレートが0.1g/10分以上10g/10分以下である、

〔4〕または〔5〕に記載のフィルム。

[0009] 〔7〕前記〔1〕～〔6〕のいずれかひとつに記載のフィルムからなる偏光子保護フィルム。

[0010] 〔8〕三連子表示のシンジオタクティシティ( $r_r$ )が58%以上であり、重量平均分子量が50000～150000であり、分子量200000以上の成分の含有量が0.1～10%であり、且つ分子量15000未満の成分の含有量が0.2～5%であるメタクリル樹脂(A)を含有するメタクリル樹脂組成物を成形することを含む、フィルムの製造方法。

〔9〕アニオン重合法によってメタクリル樹脂(A)を得ることを更に含む、〔8〕に記載の製造方法。

〔10〕メタクリル樹脂(1)と、該樹脂(1)と異なるメタクリル樹脂(2)とを混合することによって、メタクリル樹脂(A)を得ることを更に含む、〔8〕に記載の製造方法。

〔11〕アニオン重合法で製造されたメタクリル樹脂(I)と、ラジカル重合法で製造されたメタクリル樹脂(II)とを混合することによって、メタクリル樹脂(A)を得ることを更に含む、〔8〕に記載の製造方法。

〔12〕メタクリル樹脂(A)とポリカーボネート樹脂若しくはポリエステル樹脂とを溶融混練して、前記メタクリル樹脂組成物を得ることをさらに含む、〔8〕～〔11〕のいずれかひとつに記載の製造方法。

## 発明の効果

[0011] 本発明のフィルムは、透明性が高く、熱収縮率が小さく、厚さが均一で且つ表面平滑性に優れる。このような特長を有する本発明のフィルムは、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、各種ディスプレイの前面板用途などに好適である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一実施形態に係るフィルムは、メタクリル樹脂 (A) を含んで成るものである。

本発明のフィルムを構成するメタクリル樹脂 (A) は、三連子表示のシンジオタクティシティ (rr) の下限が、58%、好ましくは59%、より好ましくは60%、さらに好ましくは62%、最も好ましくは65%である。該メタクリル樹脂は、製膜性の観点から、三連子表示のシンジオタクティシティ (rr) の上限が、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76%、最も好ましくは75%である。シンジオタクティシティが上記範囲にあると、熱収縮率が抑制され、厚さが均一で且つ表面平滑性に優れ、表面硬度の大きいフィルムが得られやすい。

[0013] ここで、三連子表示のシンジオタクティシティ (rr) (以下、単に「シンジオタクティシティ (rr)」と称することがある。) は、連続する3つの構造単位の連鎖 (3連子、triad) が有する2つの連鎖 (2連子、diad) が、ともにラセモ (rr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、diad) において立体配置が同じものをメソ (meso)、逆のものをラセモ (racemo) と称し、それぞれm、rと表記する。

メタクリル樹脂の三連子表示のシンジオタクティシティ (rr) (%) は、重水素化クロロホルム中、30℃で、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定し、そのスペクトルからTMSを0ppmとした際の、0.6~0.95ppmの領域の面積 (X) と0.6~1.35ppm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。

[0014] 本発明のフィルムを構成するメタクリル樹脂 (A) は、重量平均分子量 (以下、「Mw」と称する。) が、好ましくは50000~150000、より

好ましくは60000～120000、さらに好ましくは65000～100000である。かかるMwが上記範囲にあると、フィルムの厚さが均一で且つ表面平滑性、耐衝撃性および韌性に優れるフィルムが得られやすい。

[0015] 本発明のフィルムを構成するメタクリル樹脂(A)は、Mwと数平均分子量(以下、「Mn」と称する。)の比(Mw/Mn:以下、この値を「分子量分布」と称する。)が、好ましくは1.2～2.0、より好ましくは1.3～1.7である。分子量分布が上記範囲にあると、表面平滑性に優れ、耐衝撃性および韌性に優れるフィルムが得られやすい。なお、MwおよびMnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定によって得ら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た値である。

[0016] 本発明のフィルムを構成するメタクリル樹脂(A)は、分子量200000以上の成分(高分子量成分)の含有量が、0.1～10%、好ましくは0.5～5%である。また、本発明のフィルムを構成するメタクリル樹脂(A)は、分子量15000未満の成分(低分子量成分)の含有量が、0.2～5%、好ましくは1～4.5%である。また、分子量200000以上の成分(高分子量成分)の含有量と分子量15000未満の成分(低分子量成分)の含有量の和が0.3～10%、さらに好ましくは2～6%である。メタクリル樹脂が高分子量成分および低分子量成分を上記の範囲にて含有していることで、製膜性が向上し、均一な膜厚のフィルムが得られやすい。

[0017] 分子量200000以上の成分の含有量は、GPCで測定されたクロマトグラムとベースラインとで囲まれる部分の面積のうちの、分子量200000の標準ポリスチレンの保持時間より早い保持時間部分の面積の割合として算出する。分子量15000未満の成分の含有量は、GPCで得られるクロマトグラムとベースラインとで囲まれる部分の面積のうちの、分子量15000の標準ポリスチレンの保持時間より遅い保持時間部分の面積の割合として算出する。

[0018] なお、GPC測定は、次のようにして行う。溶離液としてテトラヒドロフラン、カラムとして東ソー株式会社製のTSK gel SuperMult

i p o r e H Z M - M の 2 本 と S u p e r H Z 4 0 0 0 を 直 列 に 繋 い だ も の を 用 い る 。 検 出 装 置 と し て 、 示 差 屈 折 率 検 出 器 ( R I 検 出 器 ) を 備 え た 東 ソ ー 株 式 会 社 製 の H L C - 8 3 2 0 ( 品 番 ) を 使 用 し た 。 試 料 は 、 メ タ ク リ ル 樹 脂 4 m g を テ ト ラ ヒ ド ロ フ ラ ン 5 m l に 溶 解 さ せ た 溶 液 を 用 い た 。 カ ラ ム オ ー プ ン の 温 度 を 4 0 ° C に 設 定 し 、 溶 離 液 流 量 0 . 3 5 m l / 分 で 、 試 料 溶 液 2 0 μ l を 注 入 し て 、 ク ロ マ ト グ ラ ム を 測 定 し た 。

[0019] 分子量が400~5000000の範囲の標準ポリスチレンを測定し、保持時間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。

[0020] 本発明のフィルムを構成するメタクリル樹脂 (A) は、J I S K 7 2 1 0 に 準 拠 し て 、 2 3 0 ° C 、 3 . 8 k g 荷 重 の 条 件 に お い て 測 定 さ れ る 、 メ ル ト フ ロ ー レ ー ト が 、 好 ま し く は 0 . 1 g / 1 0 分 以 上 、 よ り 好 ま し く は 0 . 1 ~ 3 0 g / 1 0 分 、 さ ら に 好 ま し く は 0 . 5 ~ 2 0 g / 1 0 分 、 最 も 好 ま し く は 1 . 0 ~ 1 0 g / 1 0 分 である。

[0021] 本発明のフィルムを構成するメタクリル樹脂 (A) は、メタクリル酸エステルに由来する構造単位を90質量%以上含有することが好ましく、95質量%以上含有することがより好ましく、98質量%以上含有することがさらに好ましく、99質量%以上含有することが特に好ましく、100質量%含有することが最も好ましい。かかるメタクリル酸エステルとしては、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ネニルなどのメタクリル酸シクロアルキルエステル；が挙げられる。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。

また、上記した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は、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることがさらに好ましく、99質量%以上であることが特に好ましく、100質量%であることが最も好ましい。また、本発明のフィルムを構成するメタクリル樹脂(A)に含有するメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量は、好ましくは99質量%以上、最も好ましくは100質量%である。

[0022] 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ネ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、 $\alpha$ -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が挙げられる。

[0023] 本発明のフィルムを構成するメタクリル樹脂(A)のガラス転移温度は、好ましくは120°C以上、より好ましくは123°C以上、さらに好ましくは124°C以上である。該メタクリル樹脂(A)のガラス転移温度の上限は通常130°C以下である。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*)を調節することによって制御することができる。ガラス転移温度がこの範囲にあると、得られるフィルムの熱収縮などの変形が起こり難い。なお、本発明のすべてのガラス転移温度は、実施例に記載の方法で測定した中間点ガラス転移温度である。

[0024] メタクリル樹脂(A)の製造方法に特に制限はない。例えば、ラジカル重合法、アニオン重合法などの公知の重合法において、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って、Mw、高分子量成分の割合、低分子量成分の割合、シンジオタクティシティ

(*r r*)などの特性が本発明の規定する範囲を満たすメタクリル樹脂を製造することができる。

例えば、ラジカル重合法の場合、重合温度を80℃以下にすることが好ましく、70℃以下にすることがより好ましく、60℃以下にすることがさらに好ましい。このように温度を調整すると、シンジオタクティシティ(*r r*)を高くすることが容易である。耐熱分解性が高く、異物が少なく、透明性が高いメタクリル樹脂が得られるという観点から、無用剤の連続ラジカル重合やアニオン重合法が好ましく、さらにはメタクリル酸エステルの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は、アニオン重合法が好ましい。

[0025] アニオン重合法の場合、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。有機アルミニウムとしては、 $A \text{ | } R^1 R^2 R^3$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立して置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してい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、置換基を有してい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ル基、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。 $R^2$ および $R^3$ は、それらが結合してなる、置換基を有していてもよいアリーレンジオキシ基であってもよい。)で示される化合物が挙げられる。有機アルミニウムの具体例としては、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)〕アルミニウム等が挙げられる。

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。

[0026] また、メタクリル樹脂(A)をアニオン重合法にて製造する場合、重合反応

の途中で重合開始剤の量より少ない量、具体的には、重合開始剤の量に対して好ましくは1モル%~50モル%、より好ましくは2モル%~20モル%、さらに好ましくは5モル%~10モル%の重合停止剤を添加したり、または重合反応の途中で最初に添加した重合開始剤の量に対して好ましくは1モル%~50モル%、より好ましくは2モル%~20モル%、さらに好ましくは5モル%~10モル%の重合開始剤を追加添加したりすることによって、分子量200000以上の成分や、分子量15000未満の成分の含有量などが本発明の規定する所定の範囲となるように調整できる。

[0027] メタクリル樹脂(A)の別の製造方法として、Mw、高分子量成分の割合、低分子量成分の割合、シンジオタクティシティなどの特性のいずれかが本発明の規定する範囲から外れている複数種のメタクリル樹脂を適宜混合することによって、Mw、高分子量成分の割合、低分子量成分の割合、シンジオタクティシティ( $r_r$ )などの特性が本発明の規定する範囲を満たすメタクリル樹脂を得る方法が挙げられる。かかる方法は、工程管理が容易である。複数種のメタクリル樹脂の混合は、公知の方法、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、使用するメタクリル樹脂の溶融温度に応じて適宜調節することができ、通常150℃~300℃である。

[0028] メタクリル樹脂(A)のさらに別の製造方法として、特性のいずれかが本発明の規定する範囲から外れているメタクリル樹脂の存在下で単量体を重合することによって、Mw、高分子量成分の割合、低分子量成分の割合、シンジオタクティシティ( $r_r$ )などの特性が本発明の規定する範囲を満たすメタクリル樹脂を製造する方法がある。かかる重合は上記したラジカル重合法やアニオン重合法と同様にして行うことができる。規定外メタクリル樹脂の存在下で単量体を重合することによる製造方法は、複数種のメタクリル樹脂を混合することによって製造する方法に比べて、メタクリル樹脂に掛かる熱履歴が短くなるので、メタクリル樹脂の熱分解が抑制され、着色や異物の少ないフィルムが得られやすい。

[0029] 上記のようなメタクリル樹脂 (A) の製造方法のうち、透明性が高く、耐熱分解性が高いメタクリル樹脂 (A) が容易に製造できるという観点から、アニオン重合法によって特性が規定範囲を満たすメタクリル樹脂 (A) を製造する方法；アニオン重合法で製造されたメタクリル樹脂 (I) と、ラジカル重合法で製造されたメタクリル樹脂 (II) を混合することによって特性が規定範囲を満たすメタクリル樹脂 (A) を製造する方法；およびアニオン重合法で製造されたメタクリル樹脂 (I') と、別のアニオン重合法で製造されたメタクリル樹脂 (I'') とを混合することによって特性が規定範囲を満たすメタクリル樹脂 (A) を製造する方法が好ましく、アニオン重合法で製造されたメタクリル樹脂 (I) と、ラジカル重合法で製造されたメタクリル樹脂 (II) を混合することによって特性が規定範囲を満たすメタクリル樹脂 (A) を製造する方法がより好ましい。

[0030] 本発明のフィルムには、メタクリル樹脂 (A) 以外に、必要に応じて各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、加工助剤、帯電防止剤、着色剤、蛍光増白剤、耐衝撃助剤、発泡剤、充填剤、光拡散性微粒子、艶消し剤などが配合されていてよい。メタクリル樹脂 (A)、またはメタクリル樹脂 (A) と前記添加剤とを含有する樹脂組成物は、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。

[0031] 本発明の一実施形態に係るフィルムに含有するメタクリル樹脂 (A) の量は、フィルムの質量に対して、好ましくは 80 質量%以上、より好ましくは 85 質量%以上、さらに好ましくは 90 質量%以上、特に好ましくは 95 質量%以上である。

[0032] 本発明のフィルムは、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて他の重合体を含有してもよい。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-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、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、エチレン-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、アクリル系熱可塑性エラストマー、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。これらの重合体は1種を単独でまたは2種以上を併用してもよい。

本発明のフィルムに含有してもよいこれら他の重合体の量は、フィルムの質量に対して、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、最も好ましくは0質量%以下である。

[0033] 本発明の別の実施形態に係るフィルムは、ポリカーボネート樹脂もしくはポリエステル樹脂と、メタクリル樹脂(A)とを含有するメタクリル樹脂組成物からなるものである。このフィルムは、フィルムの位相差を所望の値に制御することが容易である。ポリカーボネート樹脂もしくはポリエステル樹脂の量は、メタクリル樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは1~10質量部、より好ましくは2~7質量部、さらに好ましくは3~6質量部である。

[0034] 本発明の別の実施形態に係るフィルムは、ポリカーボネート樹脂と、メタクリル樹脂(A)とを含有するメタクリル樹脂組成物からなるものである。透明性に優れるフィルムを得やすいという観点から、芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。ポリカーボネート樹脂は、多官能ヒドロキシ化合物と炭酸エステル形成性化合物との反応によって得られる重合体である。

[0035] 本発明に用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂は、その製造方法によって特に限定されない。例えば、ホスゲン法（界面重合法）、溶融重合法（エステル交換法）などが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂は、溶融重合法で製造されたポリカーボネート樹脂に末端ヒドロキシ基量を調整するための処理を施したものであってもよい。

[0036] ポリカーボネート樹脂を製造するための原料である多官能ヒドロキシ化合物としては、置換基を有していてもよい4, 4'-ジヒドロキシビフェニル類；置換基を有していてもよいビス（ヒドロキシフェニル）アルカン類；置換基を有していてもよいビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル類；置換基を有していてもよいビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド類；置換基を有していてもよいビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホキッド類；置換基を有していてもよいビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン類；置換基を有していてもよいビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトン類；置換基を有していてもよいビス（ヒドロキシフェニル）フルオレン類；置換基を有していてもよいジヒドロキシー-p-ターフェニル類；置換基を有していてもよいジヒドロキシー-p-クォーターフェニル類；置換基を有していてもよいビス（ヒドロキシフェニル）ピラジン類；置換基を有していてもよいビス（ヒドロキシフェニル）メンタン類；置換基を有していてもよいビス〔2-（4-ヒドロキシフェニル）-2-プロピル〕ベンゼン類；置換基を有していてもよいジヒドロキシナフタレン類；置換基を有していてもよいジヒドロキシベンゼン類；置換基を有していてもよいポリシロキサン類；置換基を有していてもよいジヒドロパーフルオロアルカン類などが挙げられる。

[0037] これらの多官能ヒドロキシ化合物の中でも、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシー-3-メチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシー-3-フェニルフェニル）プロパン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス[3-(2-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサン、レゾルシン、2, 7-ジヒドロキシナフタレンが好ましく、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

[0038] 炭酸エステル形成性化合物としては、ホスゲンなどの各種ジハロゲン化カルボニルや、クロロホーメートなどのハロホーメート、ビスアリアルカーボネートなどの炭酸エステル化合物が挙げられる。この炭酸エステル形成性化合物の量は、多官能ヒドロキシ化合物との反応の化学量論比(当量)を考慮して適宜調整すればよい。

[0039] 重合反応は、通常、酸結合剤の存在下に溶媒中で行われる。酸結合剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、ジメチルアニリンなどの三級アミン；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどの四級アンモニウム塩；テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどの四級ホスホニウム塩などが挙げられる。さらに、所望により、この反応系に亜硫酸ナトリウムやヒドロサルファイドなどの酸化防止剤を少量添加してもよい。酸結合剤の量は、反応の化学量論比(当量)を考慮して適宜調整すればよい。具体的には、原料の多官能ヒドロキシ化合物の

水酸基 1 モル当たり、1 当量もしくはそれより過剰な量、好ましくは 1 ~ 5 当量の酸結合剤を使用すればよい。

[0040] また、反応には、公知の末端停止剤や分岐剤を用いることができる。末端停止剤としては、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノール、p-パーフルオロノニルフェノール、p-(パーフルオロノニルフェニル)フェノール、p-(パーフルオロキシフェニル)フェノール、p-tert-パーフルオロブチルフェノール、1-(p-ヒドロキシベンジル)パーフルオロデカン、p-[2-(1H, 1H-パーフルオロトリドデシルオキシ)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]フェノール、3, 5-ビス(パーフルオロヘキシルオキシカルボニル)フェノール、p-ヒドロキシ安息香酸パーフルオロドデシル、p-(1H, 1H-パーフルオロオクチルオキシ)フェノール、2H, 2H, 9H-パーフルオロノナン酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-テトラフロロ-2-プロパノールなどが挙げられる。

[0041] 分岐剤としては、フロログリシン、ピロガロール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-3-ヘプテン、2, 4-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス[4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]プロパン、2, 4-ビス[2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェノール、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、テトラキス[4-(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)フェノキシ]メタン、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、

シアヌル酸、3,3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドール、3,3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール、5-クロロイサチン、5,7-ジクロロイサチン、5-ブロモイサチンなどが挙げられる。

[0042] ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネート単位以外に、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテルもしくはポリシロキサン構造などを有する単位を含有するものであってもよい。

[0043] 位相差を所望の値に制御しやすく、透明性に優れるフィルムを得るという観点から、300℃、1.2KgでのMVR値が、1~10万 $\text{cm}^3/10\text{分}$ 、好ましくは80~400 $\text{cm}^3/10\text{分}$ 、より好ましくは100~300 $\text{cm}^3/10\text{分}$ 、さらに好ましくは130~250 $\text{cm}^3/10\text{分}$ 、最も好ましくは150~230 $\text{cm}^3/10\text{分}$ であるポリカーボネート樹脂が、またはゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定したクロマトグラムを標準ポリスチレンの分子量に換算した重量平均分子量が、5000~75000、好ましくは13000~32000、より好ましくは14000~30000、さらに好ましくは15000~28000、最も好ましくは18000~27000であるポリカーボネート樹脂が好ましく用いられる。ポリカーボネート樹脂のMVR値または分子量の調節は末端停止剤や分岐剤の量を調整することによって行うことができる。

[0044] 本発明で用いられるポリカーボネート樹脂には、必要に応じて各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、加工助剤、帯電防止剤、着色剤、蛍光増白剤、耐衝撃助剤、発泡剤、充填剤、光拡散性微粒子、艶消し剤などが配合されていてもよい。上記の添加剤などが必要に応じて配合されていてもよいポリカーボネート樹脂は、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。

[0045] 本発明のフィルムを構成するメタクリル樹脂(A)とポリカーボネート樹脂とを含有するメタクリル樹脂組成物は、その調製方法によって特に制限されない。例えば、種々の添加剤やポリカーボネート樹脂の存在下にメタクリル

酸メチルを含む単量体混合物を重合してメタクリル樹脂 (A) を生成させる方法や、メタクリル樹脂 (A) とポリカーボネート樹脂とを熔融混練する方法などが挙げられる。これらのうち熔融混練法は工程が単純であるので、好ましい。混練は、例えば、ニーダールダー、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの既知の混合装置または混練装置を使用して行なうことができる。これらのうち、二軸押出機が好ましい。混合・混練時の温度は、使用するメタクリル樹脂 (A) およびポリカーボネート樹脂の軟化温度などに応じて適宜調節することができるが、好ましくは  $110^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  である。また混練時の剪断速度は、 $10 \sim 5000 \text{ s e c}^{-1}$  の範囲内で調整可能である。またメタクリル樹脂 (A) とポリカーボネート樹脂とを熔融混練する場合、メタクリル樹脂 (A) の熔融粘度 ( $\eta_A$ ) と、ポリカーボネート系樹脂の熔融粘度 ( $\eta_B$ ) との相対粘度 ( $\eta_B / \eta_A$ ) が  $1.0$  以下になる条件で熔融混練することが好ましい。

上記のような方法で調製されたメタクリル樹脂組成物は、ペレット、顆粒、粉末などの任意の形態にして、フィルムに成形することができる。

[0046] 本発明に係るフィルムは、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じてフィラーを含んでもよい。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、クレイ、硫酸バリウム、炭酸マグネシウムなどが挙げられる。本発明のフィルム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。

[0047] 本発明に係るフィルムは、フィラー以外に、必要に応じて酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染顔料、光拡散剤、有機色素、艶消し剤、耐衝撃性改質剤、蛍光体などの添加剤を含有できる。

[0048] 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、リン系酸化防止剤／ヒンダードフェノール系酸化防止剤を質量比で0.2／1～2／1で使用するのが好ましく、0.5／1～1／1で使用するのがより好ましい。

[0049] 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:IRGAFOS168)、3, 9-ビス(2, 6-ジ $t$ - $t$ -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)などが好ましい。

[0050] 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-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)などが好ましい。

[0051] 熱劣化防止剤としては、実質上無酸素の状態下で高熱にさらされたときに生じるポリマーラジカルを捕捉することによって樹脂の熱劣化を防止できるものである。

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

[0052] 紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する能力を有する化合物である。紫外線吸

収剤は、主に光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有すると言われる化合物である。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾエート類、サリシレート類、シアノアクリレート類、蔞酸アニリド類、マロン酸エステル類、ホルムアミジン類などが挙げられる。これらの中でも、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、または波長380～450nm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。

[0053] 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。

[0054] また、波長380～450nm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;商品名サンデュボア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。

[0055] また、波長380nm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; 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; TINUVIN477やTINUVIN460) などが挙げられる。

- [0056] なお、紫外線吸収剤のモル吸光係数の最大値  $\epsilon_{\max}$  は、次のようにして測定する。シクロヘキサン 1 L に紫外線吸収剤 10.00 mg 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 1 cm × 1 cm × 3 cm の石英ガラスセルに注入し、日立製作所社製 U-3410 型分光光度計を用いて、波長 380 ~ 450 nm 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  $\epsilon_{\max}$  を算出する。

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

- [0057] 光安定剤は、主に光による酸化で生成するラジカルを捕捉する機能を有すると言われる化合物である。好適な光安定剤としては、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン骨格を持つ化合物などのヒンダードアミン類が挙げられる。

- [0058] 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、硬化油などが挙げられる。

- [0059] 離型剤としては、成形品の金型からの離型を容易にする機能を有する化合物である。離型剤としては、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール類; ステアリン酸モノグリセライド、ステアリン酸ジグリセライドなどのグリセリン高級脂肪酸エステルなどが挙げられる。本発明においては、離型剤として、高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用することが好ましい。高級アルコール類とグリセリン脂肪酸モノエステルとを併用する場合、高級アルコール類/グリセリン脂肪酸モノエステルの質量比が、2.5/1 ~ 3.5/1 の範囲で使用するのが好ましく、

2. 8 / 1 ~ 3. 2 / 1 の範囲で使用するのがより好ましい。

[0060] 高分子加工助剤としては、通常、乳化重合法によって製造することができる、0.05 ~ 0.5  $\mu\text{m}$  の粒子径を有する重合体粒子である。該重合体粒子は、単一組成比および単一極限粘度の重合体からなる単層粒子であってもよいし、また組成比または極限粘度の異なる2種以上の重合体からなる多層粒子であってもよい。この中でも、内層に低い極限粘度を有する重合体層を有し、外層に5 dl / g 以上の高い極限粘度を有する重合体層を有する2層構造の粒子が好ましいものとして挙げられる。高分子加工助剤としては、極限粘度が3 ~ 6 dl / g であることが好ましい。高分子加工助剤としては、三菱レイヨン社製のメタブレンシリーズや、ロームアンドハース社製、ダウケミカル社製、呉羽化学社製のパラロイドシリーズ等が挙げられる。本発明のフィルムに配合する高分子加工助剤の量は、アクリル系樹脂に対して0.1質量部以上、5質量部以下であることが好ましい。配合量が0.1質量部以下であると良好な加工特性が得られず、配合量が5質量部以上であると表面性の悪化などの問題が生じる。

[0061] 耐衝撃性改質剤としては、アクリル系ゴムもしくはジエン系ゴムをコア層成分として含むコアシェル型改質剤；ゴム粒子を複数包含した改質剤などが挙げられる。

有機色素としては、樹脂に対しては有害とされている紫外線を可視光線に変換する機能を有する化合物が好ましく用いられる。

光拡散剤や艶消し剤としては、ガラス微粒子、ポリシロキサン系架橋微粒子、架橋ポリマー微粒子、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。

蛍光体として、蛍光顔料、蛍光染料、蛍光白色染料、蛍光増白剤、蛍光漂白剤などが挙げられる。

[0062] これらの添加剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの添加剤は、メタクリル樹脂を製造する際の重合反応液に添加してもよいし、製造されたメタクリル樹脂や他の重合体に添加しても

よいし、フィルムを製膜する際に添加してもよい。かかる添加剤の合計量は、フィルムの外観不良を抑制する観点から、メタクリル樹脂 (A) 100質量部に対して、好ましくは7質量部以下、より好ましくは5質量部以下、さらに好ましくは4質量部以下である。

[0063] 本発明のフィルムは、メタクリル樹脂 (A) またはメタクリル樹脂組成物を公知の製膜方法、例えば、溶液キャスト法、熔融流延法、押出成形法、インフレーション成形法、ブロー成形法などで製膜することによって得られる。これらのうち、押出成形法が好ましい。押出成形法によれば、透明性が高く、厚さが均一で且つ表面平滑性に優れたフィルムを比較的高い生産性で得ることができる。押出機から吐出されるメタクリル樹脂 (A) またはメタクリル樹脂組成物の温度は好ましくは200~300℃、より好ましくは230~270℃に設定する。また、異物除去の観点から押出機中の不純物をベントで除去できる設備が付いており、更にポリマーフィルターを設置して製造すると良い。また、厚み精度を高いものとするためにギアポンプを設置して製造すると良い。

[0064] 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、メタクリル樹脂 (A) またはメタクリル樹脂組成物を熔融状態でTダイから押出し、次いでそれを二つ以上の鏡面ロールまたは鏡面ベルトで挟持して成形することを含む方法が好ましい。鏡面ロールまたは鏡面ベルトは、クロムメッキした金属製であることが好ましい。

[0065] また、鏡面ロールまたは鏡面ベルトの表面温度は、メタクリル樹脂のガラス転移温度に対して、プラス15℃以内、マイナス40℃以内であることが好ましい。更に好ましくは、プラス5℃以内、マイナス30℃以内である。プラス15以上になるとロールからの剥離マークが目立つようになり、マイナス40℃以上だとフィルムの熱収縮が大きくなる。

[0066] フィルム状に成形されたメタクリル樹脂 (A) またはメタクリル樹脂組成物に、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、一

軸延伸法、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が挙げられる。延伸時の温度は、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、下限がメタクリル樹脂 (A) のガラス転移温度より 10°C 高い温度であり、上限がメタクリル樹脂 (A) のガラス転移温度より 40°C 高い温度である。延伸は、通常長さ基準で 100~5000%/分で行われる。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。

本発明のフィルムの厚さは 10~200  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。

[0067] 本発明のフィルムは、厚さ 100  $\mu\text{m}$  におけるヘイズが好ましくは 0.5% 以下、より好ましくは 0.3% 以下である。これにより、表面光沢や透明性に優れる。また、液晶保護フィルムや導光フィルムなどの光学用途においては、光源の利用効率が高まり好ましい。さらに、表面賦形を行う際の賦形精度に優れるため好ましい。

[0068] 本発明のフィルムは、種々の用途において使用することができる。例えば、本発明のフィルムは、その表面に機能層を設けて各種用途に適用することができる。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等が挙げられる。

[0069] また、本発明のフィルムは、その表面に接着剤層を設けて各種用途に適用することができる。接着剤層を構成する接着剤として、例えば、水系接着剤、溶剤系接着剤、ホットメルト系接着剤、活性エネルギー線硬化型接着剤などを用いることができる。これらのうち、水系接着剤および活性エネルギー線硬化型接着剤が好適である。

[0070] 水系接着剤としては、特に限定されないが、例えば、ビニルポリマー系、ゼラチン系、ビニル系ラテックス系、ポリウレタン系、イソシアネート系、ポリエステル系、エポキシ系等を挙げることができる。このような水系接着剤には、必要に応じて、架橋剤や他の添加剤、酸等の触媒も配合することができる。前記水系接着剤としては、ビニルポリマーを含有する接着剤などを

用いることが好ましく、ビニルポリマーとしては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。またポリビニルアルコール系樹脂には、ホウ酸やホウ砂、グルタルアルデヒドやメラミン、シュウ酸などの水溶性架橋剤を含有することができる。特に偏光子としてポリビニルアルコール系のポリマーフィルムを用いる場合には、ポリビニルアルコール系樹脂を含有する接着剤を用いることが、接着性の点から好ましい。さらには、アセトアセチル基を有するポリビニルアルコール系樹脂を含む接着剤が耐久性を向上させる点からより好ましい。前記水系接着剤は、通常、水溶液からなる接着剤として用いられ、通常、0.5～60重量%の固形分を含有してなる。

[0071] 活性エネルギー線硬化型接着剤としては、単官能および二官能以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物やビニル基を有する化合物を硬化性成分として用いる他、エポキシ化合物やオキセタン化合物と光酸発生剤とを主体とする光カチオン型硬化成分を使用することもできる。

活性エネルギー線としては、電子線や紫外線を用いることができる。

[0072] 本発明のフィルムは、透明性、耐熱性が高いため、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などに好適である。特に、メタクリル樹脂（A）とポリカーボネート樹脂とを含むメタクリル樹脂組成物からなる本発明のフィルムは、所望の位相差を付与できるため、偏光子保護フィルム、位相差フィルム等の光学用途として好適である。

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、IR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、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、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。

[0073] 本発明の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良いし、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 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ である。

## 実施例

[0074] 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。

[0075] (重合転化率)

島津製作所社製ガスクロマトグラフ GC-14Aに、カラムとしてGL Sciences Inc. 製 Inert CAP 1 ( $d_f=0.4\mu\text{m}$ ,  $0.25\text{mm I.D.}\times 60\text{m}$ )を繋ぎ、インジェクション温度を $180^\circ\text{C}$ に、検出器温度を $180^\circ\text{C}$ に、カラム温度を $60^\circ\text{C}$ (5分間保持)から昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で $200^\circ\text{C}$ まで昇温して、10分間保持する条件に設定して、測定を行い、この結果に基づいて重合転化率を算出した。

[0076] (Mw、分子量分布、高分子量成分および低分子量成分の含有量)

各製造例、実施例および比較例で得られたメタクリル樹脂のMwおよび分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて下記の条件でクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した値を算出した。ベースラインはGPCチャートの高分子量側のピークの傾きが保持時間の早い方から見てゼロからプラスに変化する点と、低分子量側のピークの傾きが保持時間の早い方から見てマイナスからゼロに変化する点を結んだ線とした。検量線を用いて算出した積分分子量分布から、分子量15000未満の成分(低分子量成分)の割合と、分子量200000以上の成分(高分子量成分)の割合を算出した。

GPC装置：東ソー株式会社製、HLC-8320

検出器：示差屈折率検出器

カラム：東ソー株式会社製のTSK gel SuperMultipor

e H Z M - M の 2 本 と S u p e r H Z 4 0 0 0 を 直 列 に 繋 い だ も の を 用 い た。

溶離剤：テトラヒドロフラン

溶離剤流量：0.35 ml / 分

カラム温度：40℃

検量線：標準ポリスチレン10点のデータを用いて作成

[0077] (三連子表示のシンジオタクティシティ ( r r ) )

メタクリル樹脂の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを、核磁気共鳴装置 ( B r u k e r 社 製 U L T R A S H I E L D 4 0 0 P L U S ) を 用 い て、溶媒として重水素化クロロホルムを用い、室温、積算回数64回の条件にて、測定した。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、次いで、三連子表示のシンジオタクティシティ ( r r ) を式： ( X / Y ) × 1 0 0 にて算出した。

[0078] (ガラス転移温度)

メタクリル樹脂を、J I S K 7 1 2 1 に 準 拠 し て、示差走査熱量測定装置 ( 島津製作所製、D S C - 5 0 ( 品 番 ) ) を 用 い 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D S C 曲線を測定した。2回目の昇温時に測定されるD S C 曲線から求められる中間点ガラス転移温度を本発明におけるガラス転移温度とした。

[0079] (メルトフローレート ( M F R ) )

各実施例および比較例でフィルムの製造に用いたメタクリル樹脂を、J I S K 7 2 1 0 に 準 拠 し て、230℃、3.8 kg 荷重、10分間の条件で測定した。

[0080] (耐熱分解性)

メタアクリル樹脂を熱重量測定装置 ( 島津製作所製、T G A - 5 0 ( 品 番 ) ) を 用 い て、空気雰囲気下にて、200℃から600℃まで10℃ / 分で

昇温させる条件にて熱重量減少を測定した。200℃の重量を基準に1%重量が減少した温度 $T_{d1}$ を算出し、下記基準によって耐熱分解性を評価した。

A :  $T_{d1}$ が318℃以上

B :  $T_{d1}$ が318℃未満

[0081] (厚さ変動率)

各実施例および比較例で得られた未延伸フィルムの最小厚さ $D_{min}$  [mm] と最大厚さ $D_{max}$  [mm] を求め、次式で定義される厚さ変動率を求めた。

$$\text{フィルムの厚さ変動率 (\%)} = \{ (D_{max} - D_{min}) / D_{min} \} \times 100$$

下記基準によって厚さ変動率を評価した。

A : 厚さ変動率が5%未満である。

B : 厚さ変動率が5%以上20%以下である。

C : 厚さ変動率が20%を超える。

[0082] (表面平滑性)

各実施例および比較例で得られた未延伸フィルムの表面を目視により観察し以下の基準で表面平滑性を評価した。

A : 表面が平滑である。

B : 表面に凹凸がある。

[0083] (加熱収縮率)

各実施例および比較例で得られた一軸延伸フィルムの表面に70mmの長さの直線を記入し、110℃の温度に保たれた強制温風循環式恒温オーブン内で30分間加熱後、記入した直線の長さ(L (mm)) をスケールで読取り、下記式により加熱収縮率を求めた。

$$\text{加熱収縮率 (\%)} = (70 - L) / 70 \times 100$$

[0084] (全光線透過率)

JIS K7361-1に準じて、ヘイズメータ(村上色彩研究所製、HM-150)を用いて各実施例および比較例で得られた二軸延伸フィルムの全光線透過率を測定した。

[0085] (ヘイズ)

J I S K 7 1 3 6 に準拠して、ヘイズメータ（村上色彩研究所製、HM-150）を用いて各実施例および比較例で得られた二軸延伸フィルムのヘイズを測定した。

[0086]（イエロインデックス）

各実施例および比較例で得られた二軸延伸フィルムを、測色色差計（日本電色工業株式会社製、ZE-2000）を用い、J I S Z 8 7 2 2 に準拠して光路長40 μmで測定した。かかるイエロインデックス（YI）が1.0未満である場合の評価をA、1.0以上である場合の評価をBとした。

[0087]（膜厚方向の位相差（R t h））

各実施例および比較例で得られた二軸延伸フィルムから40 mm×40 mmの試験片を切り出した。この試験片を、自動複屈折計（王子計測株式会社製 K O B R A - W R）を用いて、温度23 ± 2 °C、湿度50 ± 5 %において、波長590 nm、40°傾斜方向の位相差値から3次元屈折率 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ を求め、厚み方向位相差  $R t h = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$  を計算した。試験片の厚み $d$ は、デジマティックインジケータ（株式会社ミットヨ製）を用いて測定し、屈折率 $n$ は、デジタル精密屈折計（カルニュー光学工業株式会社 K P R - 2 0）で測定した。

[0088] 製造例 1

攪拌翼と三方コックが取り付けられた5 Lのガラス製反応容器内を窒素で置換した。これに、室温下にて、トルエン1600 g、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン3.19 g（13.9 mmol）、濃度0.45 Mのイソブチルビス（2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムのトルエン溶液68.6 g（39.6 mmol）、および濃度1.3 Mの*sec*-ブチルリチウムの溶液（溶媒：シクロヘキサン95質量%、*n*-ヘキサン5質量%）7.91 g（13.2 mmol）を仕込んだ。攪拌しながら、これに、20 °Cにて、蒸留精製したメタクリル酸メチル550 gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、20 °Cで90分間攪拌した。溶液の色が黄色から無色に変わった。この時点における

メタクリル酸メチルの重合転化率は100%であった。

得られた溶液にトルエン1500gを加えて希釈した。次いで、該希釈液をメタノール100kgに注ぎ入れ、沈澱物を得た。得られた沈澱物を80℃、140Paにて24時間乾燥して、Mwが58900で、分子量分布が1.06で、シンジオタクティシティ（rr）が74%で、ガラス転移温度が130℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が100質量%であるメタクリル樹脂〔1〕を得た。

#### [0089] 製造例2

攪拌翼と三方コックが取り付けられた5Lのガラス製反応容器内を窒素で置換した。これに、室温下にて、トルエン1600g、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレントラミン2.49g（10.8mmol）、濃度0.45Mのイソブチルビス（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムのトルエン溶液53.5g（30.9mmol）、および濃度1.3Mのsec-ブチルリチウムの溶液（溶媒：シクロヘキサン95%、n-ヘキサン5%）6.17g（10.3mmol）を仕込んだ。攪拌しながら、これに、20℃にて、蒸留精製したメタクリル酸メチル550gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、20℃で90分間攪拌した。溶液の色が黄色から無色に変わった。この時点におけるメタクリル酸メチルの重合転化率は100%であった。

得られた溶液にトルエン1500gを加えて希釈した。次いで、希釈液をメタノール100kgに注ぎ入れ、沈澱物を得た。得られた沈澱物を80℃、140Paにて24時間乾燥して、Mwが81400で、分子量分布が1.08で、シンジオタクティシティ（rr）が73%で、ガラス転移温度が131℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が100質量%であるメタクリル樹脂〔2〕を得た。

#### [0090] 製造例3

攪拌翼と三方コックが取り付けられた5Lのガラス製反応容器内を窒素で置換した。これに、室温下にて、トルエン1600g、1, 1, 4, 7, 1

0, 10-ヘキサメチルトリエチレントラミン 2.49 g (10.8 mmol)、濃度 0.45 M のイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムのトルエン溶液 53.5 g (30.9 mmol)、および濃度 1.3 M のsec-ブチルリチウムの溶液(溶媒:シクロヘキサン 95%、n-ヘキサン 5%) 6.17 g (10.3 mmol)を仕込んだ。攪拌しながら、これに、-20℃にて、蒸留精製したメタクリル酸メチル 550 g を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、-20℃で 180 分間攪拌した。溶液の色が黄色から無色に変わった。この時点におけるメタクリル酸メチルの重合転化率は 100%であった。

得られた溶液にトルエン 1500 g を加えて希釈した。次いで、希釈液をメタノール 100 kg に注ぎ入れ、沈澱物を得た。得られた沈澱物を 80℃、140 Pa にて 24 時間乾燥して、Mw が 96100 で、分子量分布が 1.07 で、シンジオタクティシティ (rr) が 83% で、ガラス転移温度が 133℃ で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が 100 質量%であるメタクリル樹脂 [3] を得た。

#### [0091] 製造例 4

攪拌翼と三方コックが取り付けられた 5 L のガラス製反応容器内を窒素で置換した。これに、室温下にて、トルエン 1600 g、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレントラミン 1.45 g (6.3 mmol)、濃度 0.45 M のイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムのトルエン溶液 31.2 g (18.0 mmol)、および濃度 1.3 M のsec-ブチルリチウムの溶液(溶媒:シクロヘキサン 95%、n-ヘキサン 5%) 3.60 g (6.0 mmol)を仕込んだ。攪拌しながら、これに、0℃にて、蒸留精製したメタクリル酸メチル 550 g を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、0℃にて 120 分間攪拌した。溶液の色が黄色から無色に変わった。この時点におけるメタクリル酸メチルの重合転化率は 100%であった。得られた溶液にトルエン 1500 g を加えて希釈した。次いで、希釈液をメタノール 100 kg に注ぎ入れ、

沈澱物を得た。得られた沈澱物を 80℃、140 Pa にて 24 時間乾燥して、Mw が 131600 で、分子量分布が 1.10 で、シンジオタクティシティ (rr) が 78% で、ガラス転移温度が 133℃ で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が 100 質量% であるメタクリル樹脂 [4] を得た。

#### [0092] 製造例 5

攪拌翼と三方コックが取り付けられた 5 L のガラス製反応容器内を窒素で置換した。これに、室温下にて、トルエン 1600 g、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン 3.77 g (16.4 mmol)、濃度 0.45 M のイソブチルビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウムのトルエン溶液 81.0 g (46.8 mmol)、および濃度 1.3 M の sec-ブチルリチウムの溶液 (溶媒: シクロヘキサン 95%、n-ヘキサン 5%) 9.35 g (15.6 mmol) を仕込んだ。攪拌しながら、これに、0℃ にて、蒸留精製したメタクリル酸メチル 550 g を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、0℃ にて 120 分間攪拌した。溶液の色が黄色から無色に変わった。この時点におけるメタクリル酸メチルの重合転化率は 100% であった。得られた溶液にトルエン 1500 g を加えて希釈した。次いで、希釈液をメタノール 100 kg に注ぎ入れ、沈澱物を得た。得られた沈澱物を 80℃、140 Pa にて 24 時間乾燥して、Mw が 49300 で、分子量分布が 1.12 で、シンジオタクティシティ (rr) が 78% で、ガラス転移温度が 132℃ で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が 100 質量% であるメタクリル樹脂 [5] を得た。

#### [0093] 製造例 6

攪拌機および採取管が取り付けられたオートクレーブ内を窒素で置換した。これに、精製されたメタクリル酸メチル 100 質量部、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル (水素引抜能: 1%、1 時間半減期温度: 83℃) 0.0052 質量部、および n-オクチルメルカプタン 0.28 質

量部を入れ、攪拌して、原料液を得た。かかる原料液中に窒素を送り込み、原料液中の溶存酸素を除去した。

オートクレーブと配管で接続された槽型反応器に容量の2/3まで原料液を入れた。温度を140℃に維持して先ずバッチ方式で重合反応を開始させた。重合転化率が55質量%になったところで、平均滞留時間150分となる流量で、原料液をオートクレーブから槽型反応器に供給し、且つ原料液の供給流量に相当する流量で、反応液を槽型反応器から抜き出して、温度140℃に維持し、連続流通方式の重合反応に切り替えた。切り替え後、定常状態における重合転化率は55質量%であった。

[0094] 定常状態になった槽型反応器から抜き出される反応液を、平均滞留時間2分間となる流量で内温230℃の多管式熱交換器に供給して加温した。次いで加温された反応液をフラッシュ蒸発器に導入し、未反応単量体を主成分とする揮発分を除去して、溶融樹脂を得た。揮発分が除去された溶融樹脂を内温260℃の二軸押出機に供給してストランド状に吐出し、ペレタイザーでカットして、ペレット状の、Mwが82000で、分子量分布が1.85で、シンジオタクティシティ（rr）が52%で、ガラス転移温度が120℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が100質量%であるメタクリル樹脂〔6〕を得た。

[0095] 製造例7

n-オクチルメルカプタンの量を0.30質量部に変更した以外は製造例6と同じ操作を行って、Mwが76400g/molで、分子量分布（Mw/Mn）が1.81で、シンジオタクティシティ（rr）が53%、ガラス転移温度が119℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が100質量%であるメタクリル樹脂〔7〕を得た。

[0096] 製造例8

メタクリル酸メチル100質量部をメタクリル酸メチル99質量部およびアクリル酸メチル1質量部に変更し、且つn-オクチルメルカプタンの量を0.26質量部に変更した以外は製造例6と同じ操作を行って、Mwが88

900で、分子量分布が1.88で、シンジオタクティシティ (rr) が51%で、ガラス転移温度が118℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が99.3質量%であるメタクリル樹脂〔8〕を得た。

[0097] 製造例9

2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) の量を0.0080質量部に変更し、n-オクチルメルカプタンの量を0.40質量部に変更し、槽型反応器の温度120℃に変更し、且つ平均滞留時間を120分に変更した以外は製造例6と同じ操作を行って、Mwが57800で、分子量分布が1.82で、シンジオタクティシティ (rr) が56%で、ガラス転移温度が122℃で且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が100質量%であるメタクリル樹脂〔9〕を得た。

[0098] 製造例10

n-オクチルメルカプタンの量を0.42質量部に変更した以外は製造例6と同じ操作を行って、Mwが55500で、分子量分布が1.76で、シンジオタクティシティ (rr) が50%で、ガラス転移温度が118℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が100質量%であるメタクリル樹脂〔10〕を得た。

[0099] 製造例11

メタクリル酸メチル100質量部をメタクリル酸メチル93.7質量部およびアクリル酸メチル6.3質量部に変更し、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) の量を0.0075質量部に変更し、n-オクチルメルカプタンの量を0.25質量部に変更し、槽型反応器の温度を180℃に変更し、且つ平均滞留時間を60分に変更した以外は製造例6と同じ操作を行って、Mwが84400で、分子量分布が2.26で、シンジオタクティシティ (rr) が47%で、ガラス転移温度が115℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が95.0質量%であるメタクリル樹脂〔11〕を得た。

[0100] 製造例12

2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)の量を0.32質量部に変更し、n-オクチルメルカプタンの量を0.32質量部に変更し、槽型反応器の温度を60℃に変更し、且つ平均滞留時間を300分に変更した以外は製造例6と同じ操作を行って、Mwが78600で、分子量分布が1.79で、シンジオタクティシティ(rr)が64%で、ガラス転移温度が124℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が100質量%であるメタクリル樹脂〔12〕を得た。

[0101] 製造例13

n-オクチルメルカプタンの量を0.225質量部に変更した以外は製造例6と同じ操作を行って、Mwが103600で、分子量分布が1.81で、シンジオタクティシティ(rr)が52%で、ガラス転移温度が120℃で、且つメタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合が100質量%であるメタクリル樹脂〔50〕を得た。

[0102] <実施例1>

メタクリル樹脂〔1〕50質量部およびメタクリル樹脂〔6〕50質量部を混ぜ合わせ、ラボプラストミル(東洋精機株式会社製)にて230℃で3分間熔融混練してメタクリル樹脂〔13〕を製造した。メタクリル樹脂〔13〕の物性を表1に示す。表中、MMAユニット含有量は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の割合を意味する。

[0103] メタクリル樹脂〔13〕を、80℃で12時間乾燥させた。20mmφ単軸押出機(OCS社製)を用いて、樹脂温度260℃にて、メタクリル樹脂〔13〕を150mm幅のTダイから押し出し、それを表面温度85℃のロールにて引き取り、幅100mm、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。押出成形開始から10分経過時と同30分経過時との間に製造された未延伸フィルムについての厚さ変動率および表面平滑性の評価結果を表1に示す。

[0104] 前記の手法にて得られた未延伸フィルムを、50mm×40mmに切り出し、チャック間40mmになるように引張試験機(島津製作所製AG-IS5kN)にセットし、ガラス転移温度+15℃の延伸温度、500%/分

の延伸速度、一方向2倍の延伸倍率で延伸し、10秒間保持した後、急冷して厚さ100 $\mu$ mの一軸延伸フィルムを得た。得られた一軸延伸フィルムについて加熱収縮率の測定結果を表1に示す。

[0105] また、前記の手法にて得られた未延伸フィルムを、100mm $\times$ 100mmに切り出し、パンタグラフ式二軸延伸試験機（東洋精機（株）製）により、ガラス転移温度+15 $^{\circ}$ Cの延伸温度、一方向500%/分の延伸速度、一方向2倍の延伸倍率で逐次二軸延伸し、10秒間保持した後、急冷して40 $\mu$ mの厚みの二軸延伸フィルムを得た。得られた二軸延伸フィルムについての全光線透過率、ヘイズおよびイエロインデックスの測定結果を表1に示す。

[0106] [表1]

表1

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
メタクリル樹脂	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]
メタクリル樹脂[1] [質量部]	50	50	50	70	40	50	60
メタクリル樹脂[6] [質量部]	50	50	50	30			
メタクリル樹脂[7] [質量部]					60	50	40
加工助剤 [質量部]		1					
紫外線吸収剤 [質量部]			1				
MMAユニット含量[質量%]	100	100	100	100	100	100	100
重量平均分子量(Mw)	72,200	77,500	72,200	68,200	71,500	68,600	72,600
分子量分布	1.43	1.54	1.43	1.27	1.58	1.40	1.44
分子量15000未満の成分割合[%]	2.37	2.45	2.37	1.44	3.80	2.50	2.23
分子量200000以上の成分割合[%]	2.45	3.03	2.45	1.49	2.50	1.80	2.20
三連子表示のジジオクティシティ(rr) [%]	62	62	62	67	60	62	63
ガラス転移温度 [ $^{\circ}$ C]	125	125	125	127	124	125	126
MFR(230 $^{\circ}$ C 3.8Kg) [g/10分]	2.6	2.6	2.6	2.4	2.9	2.6	2.7
耐熱分解性	A	A	A	A	A	A	A
厚さ変動率	A	A	A	B	A	A	A
表面平滑性	A	A	A	A	A	A	A
加熱収縮率 [%]	5.7	6.0	5.7	4.2	8.1	7.1	5.9
全光線透過率 [%]	93	93	93	93	93	93	93
ヘイズ [%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イエローインデックス(YI)	A	A	A	A	A	A	A

## [0107] &lt;実施例 2&gt;

メタクリル樹脂〔1〕 50質量部、メタクリル樹脂〔6〕 50質量部、および加工助剤（パラロイドK125-P；呉羽化学製） 1質量部を混ぜ合わせ、ラボプラストミル（東洋精機株式会社製）にて230℃で3分間熔融混練してメタクリル樹脂〔14〕を製造した。メタクリル樹脂〔14〕の物性を表1に示す。

メタクリル樹脂〔13〕の代わりにメタクリル樹脂〔14〕を用いた以外は実施例1と同じ方法で未延伸フィルム並びに一軸延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを製造し、評価した。評価結果を表1に示す。

## [0108] &lt;実施例 3&gt;

メタクリル樹脂〔1〕 50質量部、メタクリル樹脂〔6〕 50質量部、および紫外線吸収剤（アデカスタブLA-31；ADEKA製） 1質量部を混ぜ合わせ、ラボプラストミル（東洋精機株式会社製）にて230℃で3分間熔融混練してメタクリル樹脂〔15〕を製造した。メタクリル樹脂〔15〕の物性を表1に示す。

メタクリル樹脂〔13〕の代わりにメタクリル樹脂〔15〕を用いた以外は実施例1と同じ方法で未延伸フィルム並びに一軸延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを製造し、評価した。評価結果を表1に示す。

## [0109] &lt;実施例 4～12&gt;

表1および表2に示すような配合とする以外は実施例1と同じ方法でメタクリル樹脂〔16〕～〔24〕を製造した。メタクリル樹脂〔16〕～〔24〕の物性を表1および表2に示す。

メタクリル樹脂〔13〕の代わりにメタクリル樹脂〔16〕～〔24〕を用いた以外は実施例1と同じ方法で未延伸フィルム並びに一軸延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを製造し、評価した。評価結果を表1および表2に示す。

## [0110] &lt;実施例 13&gt;

メタクリル樹脂〔2〕 33質量部、メタクリル樹脂〔4〕 33質量部、メタクリル樹脂〔5〕 34質量部、および加工助剤（パラロイドK125-P；呉

羽化学製) 1 質量部を混ぜ合わせ、ラボプラストミル (東洋精機株式会社製) にて 230℃ で 3 分間溶融混練してメタクリル樹脂 [25] を製造した。メタクリル樹脂 [25] の物性を表 2 に示す。

メタクリル樹脂 [13] の代わりにメタクリル樹脂 [25] を用いた以外は実施例 1 と同じ方法で未延伸フィルム並びに一軸延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを製造し、評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0111] <実施例 14>

メタクリル樹脂 [12] をラボプラストミル (東洋精機株式会社製) にて 230℃ で 3 分間溶融混練したのち、80℃ で 12 時間乾燥させた。

メタクリル樹脂 [13] の代わりに乾燥されたメタクリル樹脂 [12] を用いた以外は実施例 1 と同じ方法で未延伸フィルム並びに一軸延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを製造し、評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0112]

[表2]

表2

	実施例						
	8	9	10	11	12	13	14
メタクリル樹脂	[20]	[21]	[22]	[23]	[24]	[25]	[12]
メタクリル樹脂〔1〕 [質量部]	60						
メタクリル樹脂〔2〕 [質量部]		50	50	50		33	
メタクリル樹脂〔3〕 [質量部]					40		
メタクリル樹脂〔4〕 [質量部]						33	
メタクリル樹脂〔5〕 [質量部]						34	
メタクリル樹脂〔8〕 [質量部]	40						
メタクリル樹脂〔9〕 [質量部]		50					
メタクリル樹脂〔10〕 [質量部]			50		60		
メタクリル樹脂〔11〕 [質量部]				50			
メタクリル樹脂〔12〕 [質量部]							100
加工助剤 [質量部]						1	
MMAユニット含量[質量%]	99.7	100	100	97.5	100	100	100
重量平均分子量(Mw)	73,800	69,600	68,400	82,900	71,700	82,600	78,600
分子量分布	1.36	1.56	1.53	1.62	1.68	1.31	1.79
分子量15000未満の成分割合[%]	1.58	4.20	4.40	3.70	4.90	0.23	4.79
分子量200000以上の成分割合[%]	2.70	0.41	0.37	4.30	0.46	0.27	4.16
三連子表示のシンジオタクティシティ(rr) [%]	63	62	62	60	63	73	64
ガラス転移温度 [°C]	126	124	124	123	124	131	124
MFR(230°C 3.8Kg) [g/10分]	2.2	4.0	2.4	2.7	3.4	1.3	1.8
耐熱分解性	A	A	A	A	A	A	B
厚さ変動率	A	A	A	A	A	A	A
表面平滑性	A	A	A	A	A	A	A
加熱収縮率 [%]	5.5	5.8	7.6	8.0	6.3	2.8	6.1
全光線透過率 [%]	93	93	93	93	93	93	93
ヘイズ [%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イエローインデックス(YI)	A	A	A	A	A	A	A

[0113] &lt;比較例 1 ~ 6 &gt;

メタクリル樹脂〔12〕の代わりに表3に示すメタクリル樹脂を用いた以外は実施例14と同じ方法で未延伸フィルム並びに一軸延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを製造し、評価した。評価結果を表3に示す。

[0114]

[表3]

表3

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
メタクリル樹脂	[7]	[10]	[1]	[2]	[4]	[5]
メタクリル樹脂[1] [質量部]			100			
メタクリル樹脂[2] [質量部]				100		
メタクリル樹脂[4] [質量部]					100	
メタクリル樹脂[5] [質量部]						100
メタクリル樹脂[7] [質量部]	100					
メタクリル樹脂[10] [質量部]		100				
MMAユニット含量[質量%]	100	100	100	100	100	100
重量平均分子量(Mw)	76,400	55,500	58,900	81,400	131,600	49,300
分子量分布	1.81	1.76	1.06	1.08	1.10	1.12
分子量15000未満の成分割合[%]	4.97	8.78	0.025	0.19	0.023	0.81
分子量200000以上の成分割合[%]	3.70	0.76	0.00	0.020	0.90	0.00
三連子表示のジジ'オクテシイ(η) [%]	53	50	74	73	78	78
ガラス転移温度 [°C]	119	118	130	131	133	132
MFR(230°C 3.8Kg) [g/10分]	3.6	10	2.1	0.9	0.11	3.7
耐熱分解性	B	B	A	A	A	A
厚さ変動率	A	A	C	C	C	C
表面平滑性	A	A	B	B	B	B
加熱収縮率 [%]	19	22	3.1	2.7	2.1	2.4
全光線透過率 [%]	93	93	91	91	90	91
ヘイズ [%]	0.1	0.1	0.2	0.5	1.1	0.2
イエローインデックス(YI)	A	A	B	B	B	B

[0115] 以上の結果は、本発明のフィルムは、透明性が高く、熱収縮率が小さく、厚さが均一で、かつ表面平滑性に優れることを示している。

[0116] <実施例15~23>

表4および表5に示す配合とする以外は実施例1と同じ方法でメタクリル樹脂[26]もしくはメタクリル樹脂組成物[27]~[34]を製造した。メタクリル樹脂[26]もしくはメタクリル樹脂組成物[27]~[34]の物性を表4および表5に示す。

メタクリル樹脂〔13〕の代わりにメタクリル樹脂〔26〕もしくはメタクリル樹脂組成物〔27〕～〔34〕を用いた以外は実施例1と同じ方法で未延伸フィルム並びに一軸延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを製造し、評価した。評価結果を表4に示す。実施例16～23については、MMAユニット含有量と三連表示のシンジオタクシテティを除いてメタクリル樹脂とポリカーボネート樹脂とを含有するメタクリル樹脂組成物での測定値を示している。

[0117] なお、本実施例で用いたポリカーボネート樹脂は、以下の5種類である

PC1：三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ユーピロンHL-8000（品番）、MVR（300℃、1.2Kg）=136cm<sup>3</sup>/10分

PC2：住化スタイロンポリカーボネート社製、SDPOLYCATR-2001（品番）、MVR（300℃、1.2Kg）=200cm<sup>3</sup>/10分

PC3：出光興産社製、タフロンLC1700（品番）、MVR（300℃、1.2Kg）=40cm<sup>3</sup>/10分

PC4：三菱エンジニアリングプラスチックス社製、AL071；MVR（300℃、1.2Kg）=1000cm<sup>3</sup>/10分以上（流動性が高く正確な測定が困難であった）、Mv=5500

PC5：PC2の50質量部とPC4の50質量部を混合したもの；MVR（300℃、1.2Kg）=1000cm<sup>3</sup>/10分以上（流動性が高く正確な測定が困難であった）、Mv=8500

[0118] <比較例7>

メタクリル樹脂〔12〕の代わりにメタクリル樹脂〔50〕を用いた以外は実施例14と同じ方法で未延伸フィルム並びに一軸延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムを製造し、評価した。評価結果を表4に示す。

[0119] <比較例4>

上述の比較例4で得られた二軸延伸フィルムについて、さらに膜厚方向の位相差（Rth）を評価した。評価結果を表4に示す。

[0120] [表4]

表4

	実施例				比較例	
	15	16	17	18	4	7
メタクリル樹脂またはメタクリル樹脂組成物	[26]	[27]	[28]	[29]	[2]	[50]
メタクリル樹脂[2] [質量部]	57	57	57	57	100	
メタクリル樹脂[50] [質量部]	43	43	43	43		100
ホロカ-ホネート樹脂(PC1) [質量部]		2	4	6		
MMAユニット含有量[質量%]	100	100	100	100	100	100
重量平均分子量(Mw)	88,600	84,000	77,300	75,200	81,400	103,600
分子量分布	1.32	1.48	1.60	1.62	1.08	1.81
分子量15000未満の成分割合[%]	0.98	1.80	3.85	3.99	0.19	2.28
分子量200000以上の成分割合[%]	4.50	4.12	3.41	3.20	0.020	10.5
三連子表示のシンジオタクティシティ(rr)[%]	62	62	62	62	73	52
ガラス転移温度 [°C]	126	126	126	126	131	120
MFR(230°C 3.8Kg) [g/10分]	1.3	1.3	1.4	1.5	0.9	1.4
耐熱分解性	A	A	A	A	A	B
厚さ変動率	A	A	A	A	C	A
表面平滑性	A	A	A	A	B	A
加熱収縮率 [%]	5.6	5.6	5.3	5.1	2.7	15
全光線透過率 [%]	93	93	93	92	91	93
ヘイズ [%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1
イエローインデックス(YI)	A	A	A	A	B	A
膜厚方向の位相差(Rth) [nm]	-19	-12	-1.3	16	-23	-14

\*MMAユニット含有量はメタクリル樹脂の合計量を基準にした値である。

[0121]

[表5]

表5

	実施例				
	19	20	21	22	23
メタクリル樹脂またはメタクリル樹脂組成物	[30]	[31]	[32]	[33]	[34]
メタクリル樹脂[2] [質量部]	57	57	57	57	57
メタクリル樹脂[50] [質量部]	43	43	43	43	43
ポリカーボネート樹脂(PC2) [質量部]	4	2.8			
ポリカーボネート樹脂(PC3) [質量部]			2.5		
ポリカーボネート樹脂(PC4) [質量部]				4	
ポリカーボネート樹脂(PC5) [質量部]					3.5
加工助剤 [質量部]	2	2	2	2	2
MMAユニット含有量[質量%]	100	100	100	100	100
重量平均分子量(Mw)	90,000	95,000	96,200	93,500	98,000
分子量分布	1.89	1.80	1.78	2.28	2.08
分子量15000未満の成分割合[%]	4.18	4.01	4.1	4.97	4.24
分子量200000以上の成分割合[%]	4.52	4.26	3.11	4.57	5.32
三連子表示のシンジオタクティシティ(rr)[%]	62	62	62	62	62
ガラス転移温度 [°C]	126	126	126	124	124
MFR(230°C 3.8Kg) [g/10分]	1.4	1.3	1.3	1.7	1.5
耐熱分解性	A	A	A	A	A
厚さ変動率	A	A	A	A	A
表面平滑性	A	A	A	A	A
加熱収縮率 [%]	5.2	5.0	5	9.2	7.5
全光線透過率 [%]	93	93	92	93	93
ヘイズ [%]	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
イエローインデックス(YI)	A	A	A	A	A
膜厚方向の位相差(Rth) [nm]	2.0	-0.4	-0.5	-0.3	-0.2

\*MMAユニット含有量はメタクリル樹脂の合計量を基準にした値である。

[0122] 以上の結果は、ポリカーボネート樹脂を含有する樹脂組成物を用いて成る本発明のフィルムは、ポリカーボネート樹脂の含有量により膜厚方向の位相差 (Rth) の調整ができることを示している。

## 請求の範囲

- [請求項1] 三連子表示のシンジオタクティシティ ( $r r$ ) が58%以上であり、  
、  
重量平均分子量が50000～150000であり、  
分子量200000以上の成分の含有量が0.1～10%であり、  
且つ  
分子量15000未満の成分の含有量が0.2～5%である  
メタクリル樹脂 (A) を含んで成るフィルム。
- [請求項2] 前記メタクリル樹脂 (A) は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が99質量%以上である、請求項1に記載のフィルム。
- [請求項3] 前記メタクリル樹脂 (A) は、温度230℃、荷重3.8kgで測定したメルトフローレートが0.1g/10分以上10g/10分以下である、請求項1に記載のフィルム。
- [請求項4] 三連子表示のシンジオタクティシティ ( $r r$ ) が58%以上であり、  
、  
重量平均分子量が50000～150000であり、  
分子量200000以上の成分の含有量が0.1～10%であり、  
且つ  
分子量15000未満の成分の含有量が0.2～5%であるメタクリル樹脂 (A) 100質量部と、  
ポリカーボネート樹脂1～10質量部とを含んで成るフィルム。
- [請求項5] 前記メタクリル樹脂 (A) は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量が99質量%以上である、請求項4に記載のフィルム。
- [請求項6] 前記メタクリル樹脂 (A) は、温度230℃、荷重3.8kgで測定したメルトフローレートが0.1g/10分以上10g/10分以下である、請求項4に記載のフィルム。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかひとつに記載のフィルムからなる偏光子保護フィルム。

- [請求項8] 三連子表示のシンジオタクティシティ ( $r r$ ) が58%以上であり、  
、  
重量平均分子量が50000～150000であり、  
分子量200000以上の成分の含有量が0.1～10%であり、  
且つ  
分子量15000未満の成分の含有量が0.2～5%であるメタクリル樹脂 (A)  
を含有するメタクリル樹脂組成物を成形することを含む、フィルム  
の製造方法。
- [請求項9] アニオン重合法によってメタクリル樹脂 (A) を得ることを更に含む、請求項8に記載の製造方法。
- [請求項10] メタクリル樹脂 (1) と、該樹脂 (1) と異なるメタクリル樹脂 (2) とを混合することによって、メタクリル樹脂 (A) を得ることを更に含む、請求項8に記載の製造方法。
- [請求項11] アニオン重合法で製造されたメタクリル樹脂 (I) と、ラジカル重合法で製造されたメタクリル樹脂 (II) とを混合することによって、メタクリル樹脂 (A) を得ることを更に含む、請求項8に記載の製造方法。
- [請求項12] メタクリル樹脂 (A) とポリカーボネート樹脂若しくはポリエステル樹脂とを溶融混練して、前記メタクリル樹脂組成物を得ることをさらに含む、請求項8～11のいずれかひとつに記載の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/063039

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08F20/12(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L33/10(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08F20/00-20/70, C08F120/00-120/70, C08F220/00-220/70, C08J5/18, C08L33/00-33/26, G02B5/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-330819 A (Elf Atochem S.A.), 19 December 1995 (19.12.1995), claim 1; table 1, comparative example 10; table 2, examples 13, 15, 20 & US 5656704 A & EP 686647 A1 & DE 69501521 C & FR 2720749 A & CA 2151011 A1	1-12
A	US 5830961 A (BASF AG), 03 November 1998 (03.11.1998), table 1, no.6 & EP 821015 A1 & DE 19629649 A	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 28 July, 2014 (28.07.14)	Date of mailing of the international search report 05 August, 2014 (05.08.14)
---------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F20/12(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L33/10(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F20/00-20/70, C08F120/00-120/70, C08F220/00-220/70, C08J5/18, C08L33/00-33/26, G02B5/30</p>											
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014年										
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>Thomson Innovation</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 7-330819 A (エルフ アトケム ソシエテ アノニム) 1995. 12. 19, 請求項 1, [表 1]の比較例 10, [表 2]の実施例 13, 15, 20 &amp; US 5656704 A &amp; EP 686647 A1 &amp; DE 69501521 C &amp; FR 2720749 A &amp; CA 2151011 A1</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5830961 A (BASF Aktiengesellschaft) 1998. 11. 03, Table 1 の No. 6 &amp; EP 821015 A1 &amp; DE 19629649 A</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 7-330819 A (エルフ アトケム ソシエテ アノニム) 1995. 12. 19, 請求項 1, [表 1]の比較例 10, [表 2]の実施例 13, 15, 20 & US 5656704 A & EP 686647 A1 & DE 69501521 C & FR 2720749 A & CA 2151011 A1	1-12	A	US 5830961 A (BASF Aktiengesellschaft) 1998. 11. 03, Table 1 の No. 6 & EP 821015 A1 & DE 19629649 A	1-12
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	JP 7-330819 A (エルフ アトケム ソシエテ アノニム) 1995. 12. 19, 請求項 1, [表 1]の比較例 10, [表 2]の実施例 13, 15, 20 & US 5656704 A & EP 686647 A1 & DE 69501521 C & FR 2720749 A & CA 2151011 A1	1-12									
A	US 5830961 A (BASF Aktiengesellschaft) 1998. 11. 03, Table 1 の No. 6 & EP 821015 A1 & DE 19629649 A	1-12									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28. 07. 2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>05. 08. 2014</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>武貞 亜弓</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 J</td> <td>3 1 3 0</td> </tr> </table>	4 J	3 1 3 0							
4 J	3 1 3 0										

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 10-139822 A (科学技術振興事業団、住友化学工業株式会社、日本鋼管株式会社) 1998.05.26, 実施例7 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-246791 A (日東電工株式会社) 2003.09.02, 実施例2,3 & US 2003/0166804 A1	1-12
A	JP 6-93049 A (三菱油化株式会社) 1994.04.05, 請求項1, [表1]の実施例8 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 63-117012 A (協和ガス化学工業株式会社) 1988.05.21, 第2表 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 3-263412 A (昭和電工株式会社) 1991.11.22, 表1 & US 5218064 A & US 5132369 A & EP 442476 A2 & DE 69110490 C & KR 10-0155998 B & CA 2035650 A1	1-12