

(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
2017年7月6日(06.07.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/115800 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08L 33/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088907
- (22) 国際出願日: 2016年12月27日(27.12.2016)
- (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 2015-256002 2015年12月28日(28.12.2015) 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: 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). 北出 康仁(KITADE, Yasuhito); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番28号株式会社クラレ内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 菊間 忠之(KIKUMA, Tadayuki); 〒1080073 東京都港区三田三丁目7番16号 御田八幡ビル401 菊間川北特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN FILM

(54) 発明の名称: 樹脂フィルム

(57) Abstract: A resin film including a resin (A) and multilayer particles (B) having a volume-based mean particle diameter of 90-150 nm, the multilayer particles (B) including at least: a layer (a) comprising a polymer including 80-99.99% by mass of methyl methacrylate units, 0.01-2% by mass of crosslinkable monomer units, and 0-19.99% by mass of other copolymerizable monomer units; a layer (b) comprising a polymer including 70-99.8% by mass of alkyl acrylate units, 0.2-10% by mass of crosslinkable monomer units, and 0-29.8% by mass of other copolymerizable monomer units; and a layer (c) comprising a polymer including 80-100% by mass of methyl methacrylate units and 0-20% by mass of other copolymerizable monomer units; the content of the layer (a) being 5-15 parts by mass, the content of the layer (b) being 40-60 parts by mass, and the content of the layer (c) being 35-50 parts by mass with respect to a combined total of 100 parts by mass of layers (a), (b), and (c), and layer (a), layer (b), and layer (c) being arranged in this order from particle centers to particle outer surfaces.

(57) 要約: メチルメタクリレート単位 80~99.99 質量%、架橋性単量体単位 0.01~2 質量%及び共重合可能な他の単量体単位 0~19.99 質量%を含んでなる重合体からなる層(a)と、アルキルアクリレート単位 70~99.8 質量%、架橋性単量体単位 0.2~10 質量%および共重合可能な他の単量体単位 0~29.8 質量%を含んでなる重合体からなる層(b)と、メチルメタクリレート単位 80~100 質量%および共重合可能な他の単量体単位 0~20 質量%を含んでなる重合体からなる層(c)とを少なくとも含み、層(a)、層(b)および層(c)の合計 100 質量部に対して、層(a)が 5~15 質量部、層(b)が 40~60 質量部および層(c)が 35~50 質量部であり、粒子中心から粒子外表面に向かって層(a)、層(b)、層(c)の順に配されており且つ体積基準平均粒子径が 90~150 nmである多層粒子(B)、および樹脂(A)を含んで成る樹脂フィルム。

WO 2017/115800 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂フィルムに関する。より詳細には、本発明は、耐熱性および表面硬度が高く、折り曲げによる白化が抑制される樹脂フィルムに関する。

背景技術

[0002] アクリル樹脂などの熱可塑性樹脂と多層構造重合体粒子とからなる樹脂組成物の成形品が知られている。

例えば、特許文献1は、アクリル樹脂と、メチルメタクリレート80～99.99質量%、架橋性単量体0.01～5質量%および他の単官能性単量体19.99～0質量%からなる共重合体の層（架橋樹脂層）10～65質量%；アルキルアクリレート70～99.8質量%、架橋性単量体0.2～20質量%および他の単官能性単量体29.8～0質量%からなる共重合体の層（架橋弾性体層）5～75質量%；並びにメチルメタクリレート80質量%以上および他の単官能性単量体20質量%以下からなる重合体の層（硬質熱可塑性樹脂層）5～30質量%；の少なくとも3層を含有し、架橋樹脂層、架橋弾性体層および硬質熱可塑性樹脂層が、中心層から最外層方向へこの順に配されている構造を少なくとも一つ有している多層構造重合体粒子と、分散用粒子とを含有する樹脂組成物からなる成形品を開示している。係る成形品は耐衝撃性、耐熱性、表面硬度などに優れる。

[0003] 特許文献2は、メタクリル熱可塑性重合体と、芯がメタクリル酸メチル80～99.95質量%、炭素原子数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体0～19.95質量%および架橋性単量体0.05～2質量%を重合してなる重合体（III）を含有して成る層であり、内殻が炭素原子数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体80～98質量%、芳香族ビニル単量体1～19質量%および架橋性単量体1

～5質量%を重合してなる架橋弾性重合体（I）を含有してなる層であり、外殻がメタクリル酸メチル80～100質量%および炭素原子数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体0～20質量%を重合してなる熱可塑性重合体（II）を含有して成る層で構成され、外殻の質量に対する芯と内殻との合計質量が好ましくは60/40～95/5である3層重合体粒子と、分散用粒子とを含有する樹脂組成物からなる成形品を開示している。該成形品は優れた耐衝撃性を有する。

[0004] 特許文献3は、メタクリル酸アルキルを主体とする母相のメタクリル樹脂、並びにメタクリル酸アルキルを主体とする硬質重合体からなる芯、アクリル酸アルキルを主体とする弾性共重合体からなる内殻、及びメタクリル酸アルキルを主体とする硬質重合体からなる外殻で構成され、芯/内殻/外殻の質量割合が30～40/40～50/10～30であり、体積平均粒子径が0.1～0.17 μ mである三層構造アクリルゴム粒子を含有し、三層構造のアクリルゴム粒子（B）の量が15～50質量%である樹脂組成物からなり、75～600 μ mの厚みを有するアクリル樹脂フィルムを開示している。特許文献3は、該フィルムが加熱によっても白濁し難く、高い意匠性を維持できると述べている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2004-352837号公報
特許文献2：特開2012-180454号公報
特許文献3：特開2005-306980号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上記特許文献に記載の成形品は、優れた耐衝撃性を有するが、耐熱性が低く、折り曲げによって白化しやすく、擦れによって傷つきやすいという点で不十分である。

本発明の課題は、耐熱性および表面硬度が高く、折り曲げによって白化し難い樹脂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] 上記課題を解決するために鋭意検討したところ、以下の態様を包含する本発明を完成するに至った。

[0008] [1] メチルメタクリレート単位80～99.99質量%、架橋性単量体単位0.01～2質量%および共重合可能な他の単量体単位0～19.99質量%を含んでなる重合体からなる層(a)と、アルキルアクリレート単位70～99.8質量%、架橋性単量体単位0.2～10質量%および共重合可能な他の単量体単位0～29.8質量%を含んでなる重合体からなる層(b)と、メチルメタクリレート単位80～100質量%および共重合可能な他の単量体単位0～20質量%を含んでなる重合体からなる層(c)とを少なくとも含み、層(a)、層(b)および層(c)の合計100質量部に対して、層(a)が5～15質量部、層(b)が40～60質量部および層(c)が35～50質量部であり、粒子中心から粒子外表面に向かって層(a)、層(b)、層(c)の順に配されており且つ体積平均粒子径が90～150nmである多層粒子(B)、

および樹脂(A)

を含んで成る樹脂フィルム。

[0009] [2] 樹脂(A)が、メチルメタクリレート80～100質量%を含み、且つゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定した重量平均分子量が90,000g/mol以上であるメタクリル樹脂(a1)である、[1]の樹脂フィルム。

[3] メチルメタクリレート単位80～100質量%を有し且つゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定した重量平均分子量が90,000g/mol未満である重合体(C)を、多層粒子(B)に対する質量比(C/B)20/80～55/45でさらに含んで成る、[1]または[2]の樹脂フィルム。

[4] 樹脂(A)に対する多層粒子(B)の質量比(B/A)が1/99～99

／1である〔1〕～〔3〕のいずれか1つの樹脂フィルム。

[0010] 〔5〕メチルメタクリレート80～99.99質量%、架橋性単量体0.01～2質量%および共重合可能な他の単量体0～19.99質量%を含んでなる単量体を重合して層(a)を形成する工程、

アルキルアクリレート70～99.8質量%、架橋性単量体0.2～10質量%および共重合可能な他の単量体0～29.8質量%を含んでなる単量体を重合して層(b)を形成する工程、並びに

メチルメタクリレート80～100質量%および共重合可能な他の単量体0～20質量%を含んでなる単量体を重合して層(c)を形成する工程をこの順に経て、

層(a)、層(b)および層(c)の合計100質量部に対して、層(a)が5～15質量部、層(b)が40～60質量部および層(c)が35～50質量部であり、且つ体積基準平均粒子径が90～150nmである多層粒子(B)を製造し、

前記多層粒子(B)および樹脂(A)を少なくとも含む混合物を混練してフィルム状に成形することを含む、樹脂フィルムの製造方法。

[0011] 〔6〕前記〔1〕～〔4〕のいずれか1つの樹脂フィルムからなる層を有して成る積層体。

発明の効果

[0012] 本発明の樹脂フィルムは、ピカット軟化温度が高く、耐熱性に優れる。本発明の樹脂フィルムは、鉛筆硬度が3Hまたはそれより硬く、擦れによって傷つき難い。さらに、本発明の樹脂フィルムは、折り曲げによって白化し難い。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の樹脂フィルムは、多層粒子(B)および樹脂(A)を含んで成る。

[0014] 多層粒子(B)は、層(a)、層(b)および層(c)を少なくとも含むコアシェル構造の粒子である。

- [0015] 多層粒子の層(a)は、メチルメタクリレートに由来する単位（メチルメタクリレート単位と表記することがある。）および架橋性単量体に由来する単位（架橋性単量体単位と表記することがある。）を必須で含み、メチルメタクリレートおよび架橋性単量体と共重合可能な他の単量体に由来する単位（単量体(a)単位と表記することがある。）を必要に応じて含んでなる重合体からなる。
- [0016] 層(a)を構成する重合体に含まれるメチルメタクリレート単位の量は、層(a)を構成する重合体の質量に対して、好ましくは80～99.99質量%、より好ましくは85～99質量%、さらに好ましくは90～98質量%である。
- [0017] 層(a)を構成する重合体に含まれる架橋性単量体としては、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリメタクリレート、エトキシ化グリセリントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレートなどの多官能（メタ）アクリレート；アリルメタクリレート、アリルアクリレート、メタリルメタクリレート、メタリルアクリレート、桂皮酸アリル、桂皮酸メタリル、マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル

などの架橋性カルボン酸（メタ）アリルエステル；ジビニルベンゼンなどの多官能エチレン性不飽和単量体を挙げることができる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

層(a)を構成する重合体に含まれる架橋性単量体単位の量は、層(a)を構成する重合体の質量に対して、好ましくは0.01~2質量%、より好ましくは0.03~1.5質量%、さらに好ましくは0.05~1.0質量%である。

[0018] メチルメタクリレートおよび架橋性単量体と共重合可能な他の単量体（単量体(a)と表記することがある。）は、特に制限されず、例えば、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ミリスチルメタクリレート、パルミチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレートなどのメチルメタクリレートを除くメタクリル酸アルキルエステル；フェニルメタクリレートなどのメタクリル酸アリールエステル；ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アラールキルエステル；；フェニルアクリレートなどのアクリル酸アリールエステル；ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アラールキルエステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、ミリスチルアクリレート、パルミチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレートなどのアルキルアクリレート；スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、ハ

ロゲン化スチレン等の芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド；アクリル酸、メタクリル酸；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン単量体；N-プロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-オ-クロロフェニルマレイミドなどのマレイミド単量体などを挙げることができる。単量体(a)は非架橋性単量体であることが好ましい。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。単量体(a)は、単量体(a)とメチルメタクリレートとだけで共重合させたときに得られる非架橋の共重合体のガラス転移温度が、好ましくは60℃以上、より好ましくは80℃以上となるように種類および使用割合を設定することが耐熱性向上などの観点から好ましい。なお、単量体(a)とメチルメタクリレートとだけで共重合させたときに得られる非架橋の共重合体のガラス転移温度は、実測してもよいし、ポリマーハンドブックに記載のデータから推算してもよい。

層(a)を構成する重合体に含まれる単量体(a)単位の量は、層(a)を構成する重合体の質量に対して、好ましくは0~19.99質量%、より好ましくは0~15質量%、さらに好ましくは0~10質量%である。

[0019] 層(a)の質量は、層(a)、層(b)および層(c)の合計100質量部に対して、5質量部以上15質量部以下、好ましくは7質量部以上13質量部以下である。層(a)の質量がこの範囲であれば得られる樹脂フィルムの耐熱性に優れる。

[0020] 多層粒子の層(b)は、アルキルアクリレートに由来する単位（アルキルアクリレート単位と表記することがある。）および架橋性単量体に由来する単位（架橋性単量体単位と表記することがある。）を必須で含み、アルキルアクリレートおよび架橋性単量体と共重合可能な他の単量体に由来する単位（単量体(b)単位と表記することがある。）を必要に応じて含んでなる重合体からなる。

[0021] アルキルアクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルア

クリレート、イソブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、ミリスチルアクリレート、パルミチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレートなどを挙げることができる。層(b)を構成する重合体に用いられるアルキルアクリレートは、アルキル基の炭素数が2~8であるものが好ましい。

層(b)を構成する重合体に含まれるアルキルアクリレート単位の量は、層(b)を構成する重合体の質量に対して、好ましくは70~99.8質量%、より好ましくは75~90質量%、さらに好ましくは78~86質量%である。

[0022] 層(b)を構成する重合体に含まれる架橋性単量体としては、層(a)を構成する重合体に含まれる架橋性単量体として例示したものと同一ものを挙げることができる。

層(b)を構成する重合体に含まれる架橋性単量体単位の量は、層(b)を構成する重合体の質量に対して、好ましくは0.2~10質量%、より好ましくは0.5~8質量%、さらに好ましくは1~6質量%である。

[0023] アルキルアクリレートおよび架橋性単量体と共重合可能な他の単量体（単量体(b)と表記することがある。）は、特に制限されず、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ミリスチルメタクリレート、パルミチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレートなどのアルキルメタクリレート；フェニルメタクリレートなどのメタクリル酸アリアルエステル；ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アラルキルエステル；フェニルアクリレートなどのアクリル酸アリアルエステル；ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アラルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチ

レン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチルー4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、ハロゲン化スチレン等の芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド；アクリル酸、メタクリル酸；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン単量体；N-プロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-オ-クロロフェニルマレイミドなどのマレイミド単量体などを挙げることができる。単量体(b)は非架橋性単量体であることが好ましい。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いてもよい。単量体(b)は、単量体(b)とアルキルアクリレートとだけで共重合させたときに、得られる非架橋の共重合体のガラス転移温度が、好ましくは0℃以下、より好ましくは-5℃以下となるように種類および使用割合を設定することが耐熱性向上の観点から好ましい。単量体(b)とアルキルアクリレートとだけで共重合させたときに得られる非架橋の共重合体のガラス転移温度は、実測してもよいし、ポリマーハンドブックに記載のデータから推算してもよい。

層(b)を構成する重合体に含まれる単量体(b)単位の量は、層(b)を構成する重合体の質量に対して、好ましくは0~29.8質量%、より好ましくは0~25質量%、さらに好ましくは0~22質量%である。

[0024] 層(b)の質量は、層(a)、層(b)および層(c)の合計100質量部に対して、40質量部以上60質量部以下、好ましくは45質量部以上55質量部以下である。層(b)の質量がこの範囲であると、得られる樹脂フィルムは、表面硬度が高く、また割れ難い。

[0025] 多層粒子の層(c)は、メチルメタクリレートに由来する単位(メチルメタクリレート単位と表記することがある。)を必須で含み、メチルメタクリレートと共重合可能な単量体に由来する単位(単量体(c)単位と表記することがある。)を必要に応じて含んでなる重合体からなる。

[0026] 層(c)を構成する重合体に含まれるメチルメタクリレート単位の量は、層(c)を構成する重合体の質量に対して、好ましくは80~100質量%、より好

ましくは85～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%である。

[0027] メチルメタクリレートと共重合可能な単量体（単量体(c)と表記することがある。）としては、層(a)を構成する重合体に含まれることがある単量体(a)として例示したものと同一ものを挙げるができる。

層(c)を構成する重合体に含まれる単量体(c)単位の量は、層(c)を構成する重合体の質量に対して、好ましくは0～20質量%、より好ましくは0～15質量%、さらに好ましくは0～10質量%である。

[0028] 層(c)の質量は、層(a)、層(b)および層(c)の合計100質量部に対して、35質量部以上50質量部以下、好ましくは37質量部超45質量部以下である。層(c)の質量がこの範囲であると、得られる樹脂フィルムは、表面硬度が高い。

[0029] 層(a)、層(b)および層(c)は、粒子中心から粒子外表面に向かって層(a)、層(b)、層(c)の順に配されている。なお、層(a)、層(b)および層(c)が、この順に配されていれば、層(a)の内側、層(a)と層(b)との間、および層(b)と層(c)との間の少なくとも一つに、別の層(d)が少なくとも1つ配されていてもよい。層(d)は、本発明の主旨に反しない範囲において、層(a)を構成する重合体と同じ重合体、層(b)を構成する重合体と同じ重合体、層(c)を構成する重合体と同じ重合体、またはそれらとは別の重合体のいずれかであることができる。例えば、層(a)の内側に、層(b)を構成する重合体と同じ重合体からなる層(d)を配して、層(d)－層(a)－層(b)－層(c)の順に4層配してもよいし、層(a)と層(b)との間に、層(c)を構成する重合体と同じ重合体からなる層(d)を配して、層(a)－層(d)－層(b)－層(c)の順に4層配してもよい。本発明に用いられる多層粒子は、層(a)－層(b)－層(c)の順に3層配される構造であることが好ましい。

[0030] 本発明に用いる多層粒子(B)は、体積平均粒子径が90～150nm、好ましくは93～140nm、より好ましくは95～130nmである。体積平均粒子径 D_v は、光散乱法によって測定される体積基準粒子径分布に基

づいて算出される算術平均値 ($D_v = s \Sigma (v d) / \Sigma (v)$) である。dは粒径区分の代表値であり、vは粒径区分ごとの体積基準パーセントである。多層粒子の粒子径がこの範囲にあると、得られる樹脂フィルムの曲げ白化耐性を高くできる。なお、多層粒子(B)は、樹脂フィルムの中で粒子の形態を維持していることが好ましい。多層粒子(B)の平均粒子径は、例えば、後述する乳化重合法によって多層粒子(B)を製造する場合、乳化剤の量を変更することによって調節することができ、これに加えて重合開始剤の量、各層を構成する重合体を得るための単量体の供給速度等を変更することによって微調節することができる。

[0031] 本発明に用いる多層粒子(B)は、その製造方法によって特に制限はないが、乳化重合法で得られるものが好ましい。本発明に用いる多層粒子(B)は、例えば、次のような乳化重合法で得ることができる。先ず、層(a)を構成する重合体を得るための単量体を乳化重合して層(a)からなるシード粒子を得、このシード粒子の存在下に層(b)を構成する重合体を得るための単量体を乳化重合してシード粒子の表面に層(b)を被覆させて2層コアシェル粒子を得、この2層コアシェル粒子の存在下に、層(c)を構成する重合体を得るための単量体を乳化重合して2層コアシェル粒子の表面に層(c)を被覆させて、層(a)ー層(b)ー層(c)の順に3層配された構造の多層粒子を得ることができる。なお、各層を構成する重合体を得るための単量体は、一括して反応系に供給してもよいし、徐々に反応系に供給してもよい。

[0032] 乳化重合法に用いられる乳化剤としては、例えば、アニオン乳化剤であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩；ノニオン乳化剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなど；ノニオン・アニオン乳化剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレ

ンアルキルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウムなどのアルキルエーテルカルボン酸塩；を挙げることができる。これらは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。なお、ノニオン乳化剤およびノニオン・アニオン乳化剤の例示化合物におけるエチレンオキシド単位の平均繰返し単位数は、乳化剤の発泡性が極端に大きくなるようにするために、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、さらに好ましくは10以下である。

多層粒子（B）の平均粒子径を本発明で規定する範囲内とするために、例えば、乳化剤としてノニオン・アニオン乳化剤であるポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウムを用いる場合、水100質量部あたり0.05～0.09質量部であるのが好ましい。また乳化剤としてアニオン乳化剤であるドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムを用いる場合、水100質量部あたり0.25～0.45質量部であるのが好ましい。乳化剤は、反応系に、水とともに加えてもよいし、各層を構成する重合体を得るための単量体とともに加えてもよい。

[0033] 乳化重合法に用いられる重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩開始剤；パースルホキシレート／有機過酸化物、過硫酸塩／亜硫酸塩などのレドックス開始剤を挙げることができる。

[0034] 乳化重合法に用いられる連鎖移動剤としては、例えば、*n*-オクチルメルカプタン、*t*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール等のメルカプタン類；ターピノーレン、ジペンテン、*t*-テルピネン等のテルペン類；クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素； α -メチルスチレンダイマーなどを挙げることができる。これらは1種を単独で若しくは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、*n*-オクチルメルカプタン等のアルキルメルカプタンが好ましい。連鎖移動剤の使用量は、各層を構成する重合体

を得るための単量体100質量部に対して、好ましくは0.05~1.5質量部である。

[0035] 乳化重合法によって多層粒子のラテックスが得られる。このラテックスから必要に応じて多層粒子を単離することができる。多層粒子の単離は、塩析凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法などの公知の方法によって行うことができる。これらの中でも、多層粒子に含まれる不純物を水洗により容易に除去できる点から、塩析凝固法および凍結凝固法が好ましい。なお、凝固工程前にラテックスに混入した異物を除去するため、目開き50 μ m以下の金網などでラテックスを濾過することが好ましい。

[0036] 樹脂フィルムを製造する際に、多層粒子(B)の凝集を抑え、樹脂(A)への均一な分散を促進するなどのために分散用粒子を、多層粒子(B)とともに、樹脂(A)に配合することが好ましい。分散用粒子としては、例えば、特許文献1や特許文献2などに記載のものを挙げることができる。

[0037] 分散用粒子は、その体積平均粒子径が、好ましくは40~120nm、より好ましくは50~100nmである。分散用粒子の体積平均粒子径は、多層粒子の体積平均粒子径よりも小さいことが好ましい。

[0038] 本発明に用いられる分散用粒子は、その製造法によって特に制限されないが、乳化重合法で得られるものが好ましい。

分散用粒子を製造するための乳化重合法に用いられる乳化剤、重合開始剤、および連鎖移動剤としては、多層粒子を製造するための乳化重合法に用いられるものとして例示したものと同一ものを挙げることができる。

[0039] 乳化重合法によって分散用粒子のラテックスが得られる。このラテックスから必要に応じて分散用粒子を単離することができる。分散用粒子の単離の方法としては、多層粒子の単離の方法として例示したものと同一ものを挙げることができる。

[0040] 多層粒子(B)と分散用粒子は、樹脂(A)に練り込む前に、混合粉末に成しておくことが好ましい。多層粒子(B)と分散用粒子との混合粉末は、例えば、単離された多層粒子と単離された分散用粒子とを乾式混合するによ

って、または多層粒子のラテックスと分散用粒子のラテックスとを混ぜ合わせ、次いで該混合ラテックスから塩析凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法などの公知の方法で取り出すことによって得ることができる。混合粉末は、分散用粒子が多層粒子（B）の表面に塗された状態になっていることが好ましい。そのような状態の混合粉末は、多層粒子のラテックスと分散用粒子のラテックスとを混ぜ合わせ、次いで該混合ラテックスから公知の方法で取り出すことによって、効率的に得ることができる。

[0041] 分散用粒子の量は、前記混合粉末の質量に対して、好ましくは20～55質量%であり、より好ましくは25～50質量%である。多層粒子の量は、前記混合粉末の質量に対して、好ましくは45～80質量%であり、より好ましくは50～75質量%である。多層粒子と分散用粒子との質量比は45：55～80：20が好ましい。

[0042] 多層粒子（B）と分散用粒子との混合粉末は、樹脂（A）との熔融混練において均一に分散させ易いという観点から、多層粒子（B）および分散用粒子が複数集まって軟凝集体になっていることが好ましい。この軟凝集体の体積平均粒子径は、好ましくは1000 μ m以下、より好ましくは500 μ m以下である。この軟凝集体は、多層粒子どうしが直接に接する状態になっていてもよいし、分散用粒子が多層粒子（B）の間に介在する状態になっていてもよい。

多層粒子（B）と分散用粒子との混合粉末は、嵩比重が、好ましくは0.4～0.6 g/cm^3 である。嵩比重は、メスシリンダーを用いたタッピングなしの値である。混合粉末の嵩比重がこの範囲にあると、樹脂（A）への多層粒子（B）の分散性が良くなる。

[0043] 本発明において用いられることがある分散用粒子は、重合体（C）から成るものであることが好ましい。

重合体（C）は、メチルメタクリレートに由来する単位（メチルメタクリレート単位と表記することがある。）を必須で含み、メチルメタクリレートと共重合可能な単量体に由来する単位（単量体(d)単位と表記することがある

。)を必要に応じて含んでなるものである。重合体(C)は非架橋重合体であることが好ましい。

分散用粒子を構成する重合体(C)に含まれるメチルメタクリレート単位の量は、重合体(C)の質量に対して、好ましくは80~100質量%、より好ましくは85~100質量%である。

[0044] メチルメタクリレートと共重合可能な単量体(単量体(d)と表記することがある。)としては、層(a)を構成する重合体に含まれることがある単量体(a)として例示したものと同一ものを挙げるができる。

分散用粒子を構成する重合体(C)に含まれる単量体(d)単位の量は、重合体(C)の質量に対して、好ましくは0~20質量%、より好ましくは0~18質量%、さらに好ましくは0~15質量%である。

[0045] 重合体(C)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定した重量平均分子量が、好ましくは90,000g/mol未満、より好ましくは70,000~89,000g/molである。重量平均分子量は、標準ポリメチルメタクリレート換算の分子量である。重合体(C)の重量平均分子量は、重合開始剤および連鎖移動剤の種類や量などを変えることで調節できる。

重合体(C)から成る分散用粒子は、多層粒子(B)とともに樹脂(A)に配合すると、重合体(C)と樹脂(A)とが相溶して、樹脂フィルム中において粒子の形態を成さないものであることが好ましい。分散用粒子として配合される重合体(C)の量は、多層粒子(B)に対して質量比(C/B)で、好ましくは20/80~55/45である。

[0046] 本発明に用いられる樹脂(A)は、フィルム成形可能な重合体または重合体組成物であれば、特に制限されない。樹脂(A)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；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重合体、メチルメタクリレート-スチレン共重合体などのメタクリル樹脂；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；ポリカーボネート樹脂、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-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、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などのオレフィンゴムなどを挙げることができる。これらは、フィルム成形可能である限りにおいて、1種を単独で若しくは2種以上を混ぜ合わせて用いることができる。

[0047] 本発明に好ましく用いられる樹脂(A)は、メタクリル樹脂であり、より好ましくは、メチルメタクリレートに由来する単位(メチルメタクリレート単位と表記することがある。)をメタクリル樹脂(a1)の質量に対して80~100質量%、好ましくは85~100質量%含み、且つゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定した重量平均分子量が90,000g/mol以上、好ましくは90,000~500,000g/molであるメタクリル樹脂(a1)である。重量平均分子量は、標準ポリメチルメタクリレート換算の分子量である。

[0048] メタクリル樹脂(a1)は、メチルメタクリレート以外の単量体に由来する単位(単量体(e)単位と表記することがある。)を含んでいてもよい。

メチルメタクリレート以外の単量体(単量体(e)と表記することがある。)としては、層(a)を構成する重合体に含まれることがある単量体(a)として例示したものと同一ものを挙げることができる。メタクリル樹脂(a1)に含まれることがある単量体(e)単位の量は、メタクリル樹脂(a1)の質量に対して、0~20質量%、さらに好ましくは0~15質量%である。

[0049] 本発明に用いられるメタクリル樹脂(a1)の製造方法は特に制限されない。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よって製造

することができる。所望の特性値（例えば、重量平均分子量など）を有するメタクリル樹脂は、重合条件を調節することによって、具体的には、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節することによって得ることができる。このような重合条件の調節は当業者において慣用された技術である。

[0050] メタクリル樹脂(a1)の製造において、ラジカル重合法を用いる場合、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法を選択することが可能である。かかる重合方法において、生産性および耐熱分解性の観点から、懸濁重合法、塊状重合法で行うことが好ましい。塊状重合法は連続流通式で行うことが好ましい。重合反応は、重合開始剤と、所定の単量体と、必要に応じて連鎖移動剤などを用いて行われる。

[0051] 本発明に係る樹脂フィルムは、本発明の効果を損なわない範囲で、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、染顔料、光拡散剤、有機色素、艶消し剤、蛍光体などの添加剤を含有していてもよい。

[0052] 酸化防止剤は、酸素存在下においてそれ単独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。

[0053] リン系酸化防止剤としては、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-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-tert-ブチルフェニル)ホスファイ

ト（BASF社製；商品名：IRUGAFOS168）、3,9-ビス（2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサー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）などを挙げることができる。

[0054] 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。

[0055] 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- α -メチルベンジル)フェニルアクリレート（住友化学社製；商品名スミライザーGS）などが好ましい。

[0056] 紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する能力を有する化合物であり、主に光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有すると言われるものである。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、トリアジン類、ベンゾエート類、サリシレート類、シアノアクリレート類、蔞酸アニリド類、マロン酸エステル類、ホルムアミジン類などを挙げることができる。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 ϵ_{\max} が $100\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下である紫外線吸収剤が好ましい。

[0057] 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、本発明の樹脂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。

[0058] また、波長380~450nmにおけるモル吸光係数の最大値 ϵ_{\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、得られる樹脂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'-エトキシオキサリニド(クラリアントジャパン社製;商品名サンデュボアVSU)などを挙げるができる。

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。

[0059] また、波長380nm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;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)などを挙げるができる。

[0060] なお、紫外線吸収剤のモル吸光係数の最大値 ϵ_{\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 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 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380~450nm、光路長1cm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 ϵ_{\max} を算出する。

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

- [0061] 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。
- [0062] 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。
- [0063] 離型剤としては、成形品の金型からの分離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、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。
- [0064] 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 μm の粒子径を有する重合体粒子を用いることができる。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。高分子加工助剤は、平均重合度が3,000～40,000であることが好ましく、極限粘度が3～6 dl/gであることが好ましい。具体的には、三菱レイヨン社

製メタブレンーPシリーズや、ダウケミカル社製のパラロイドシリーズを挙げることができる。本発明の樹脂フィルムに配合する高分子加工助剤の量は、樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上5質量部以下である。配合量が0.1質量部以上であると良好な加工特性が得られ、配合量が5質量部以下であると表面平滑性が良好である。

[0065] 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、硫酸バリウムなどを挙げることができる。

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、蛍光漂白剤などを挙げることができる。

[0066] 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。これらの添加剤は、樹脂(A)を製造する際に添加してもよいし、製造された樹脂(A)に添加してもよいし、後述するフィルム製造用樹脂コンパウンドを調製する際に添加してもよい。本発明の樹脂フィルムに含有され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、樹脂(A)に対して、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。

[0067] 本発明の樹脂フィルムを製造するために、樹脂コンパウンドを用いることができる。フィルム製造用樹脂コンパウンドは、例えば、多層粒子(B)を樹脂(A)に混練することによって得ることができる。多層粒子(B)は分散用粒子と混ぜ合わせて混合粉末に成した後に、樹脂(A)と混練することが好ましい。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、使用する樹脂(A)の熔融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℃~300℃である。

- [0068] フィルム製造用樹脂コンパウンド及び本発明の樹脂フィルムにおける樹脂 (A) と多層粒子 (B) との質量比 { (A) : (B) } は、好ましくは 1 : 99 ~ 99 : 1、より好ましくは 10 : 90 ~ 50 : 50、さらに好ましくは 20 : 80 ~ 40 : 60 である。
- [0069] フィルム製造用樹脂コンパウンドは、樹脂 (A) と多層粒子 (B) 若しくは多層粒子 (B) と分散用粒子との混合粉末との熔融混練を 2 以上の段階に分けて行うことによっても得ることができる。例えば、樹脂 (A) の一部と多層粒子 (B) 若しくは多層粒子 (B) と分散用粒子との混合粉末とを熔融混練して、目的とする割合よりも多い量で多層粒子 (B) を含有するマスターバッチを得、次いでこのマスターバッチと樹脂 (A) の残部とを熔融混練して目的とする割合で多層粒子 (B) を含有する樹脂コンパウンドを得ることができる。マスターバッチを経る方法によると、多層粒子 (B) の取り扱い性が向上し、多層粒子 (B) を樹脂 (A) に均一に分散させやすい。
- [0070] フィルム製造用樹脂コンパウンドは、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 ~ 6 g / 10 分、さらに好ましくは 0.5 ~ 5 g / 10 分、最も好ましくは 1.0 ~ 3 g / 10 分である。
- [0071] フィルム製造用樹脂コンパウンドは、1.0 mm 厚さのヘイズが、好ましくは 1.0 % 以下、より好ましくは 0.7 % 以下、さらに好ましくは 0.5 % 以下である。
- [0072] 上記のようなフィルム製造用樹脂コンパウンドは、ペレット、顆粒、粉末などの任意の形態にすることができる。
- [0073] 本発明に係る樹脂フィルムは、その製法によって特に限定されない。好ましい製法として、多層粒子 (B) と、重合体 (C) から成る分散用粒子とを混ぜ合わせて混合粉末を得、該混合粉末を樹脂 (A) に混練して、樹脂 (A) と多層粒子 (B) と重合体 (C) とを含有するフィルム用樹脂コンパウンドを得、該フィルム用樹脂コンパウンドをフィルム状に成形することを挙げることができる。

フィルム状に成形する方法としては、例えば、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、ブロー成形法などを挙げることができる。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樹脂フィルムを得ることができる。押出機から吐出される樹脂コンパウンドの温度は、好ましくは $160\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $220\sim 270^{\circ}\text{C}$ に設定する。

[0074] 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、フィルム製造用樹脂コンパウンドを溶融状態でTダイから押し出し、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、金属製であることが好ましい。一对の鏡面ロールまたは鏡面ベルトの間の線圧は、好ましくは 10 kg/cm 以上、より好ましくは 30 kg/cm 以上である。

[0075] 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樹脂コンパウンド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本発明の樹脂フィルムを製造し易い。

[0076] 本発明の樹脂フィルムは少なくとも一方向に延伸処理を施したものであってもよい。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、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。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、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $120^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。延伸は、通常、長さ基準で $100\sim 5000\%$ ／分で行われる。面積延伸倍率は、好ましくは $1.5\sim 8$ 倍である。延伸の後、熱固定を施したり、フィル

ムを弛緩したりすることにより、熱収縮の少ないフィルムを得ることができる。

[0077] 本発明の樹脂フィルムの厚さは、通常、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0078] 本発明の樹脂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、ガスバリア層、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、接着層等を挙げることができる。これらの層は、化学蒸着法、物理蒸着法、塗布法などの公知の方法で形成することができる。

[0079] 本発明の樹脂フィルムは、鉛筆硬度が高く、耐熱性が高い事を特徴とし、様々な分野において用いることができる。例えば、位相差フィルム、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、帯電防止フィルム、各種ディスプレイの前面板用途、IRカットフィルム、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、ガスバリアフィルムなどに使用することができる。中でも好適には、自動車の内装材や家電品の外装材として使用する事ができる。

[0080] 本発明の積層体は、本発明の樹脂フィルムからなる層を有してなる。本発明の積層体は、例えば、本発明の樹脂フィルムを他の材料からなる物品に押し付けることによって、フィルム製造用樹脂コンパウンドの溶液を他の材料からなる物品に塗布することによって、フィルム製造用樹脂コンパウンドを他の材料からなる物品に被覆熔融成形することによって、フィルム製造用樹脂コンパウンドと他の樹脂材料とを共押出成形することによって、得ることができる。なお、本発明の積層体は、その一実施形態として積層フィルムを含む。

他の材料としては、特に制限はなく、木製材料、紙材料、布材料、金属材料、樹脂材料、セラミックス材料などを挙げることができる。他の樹脂材料としては、ポリカーボネート系重合体、塩化ビニル系重合体、フッ化ビニリデン系重合体、メタクリル樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AS樹脂などを挙げることができる。他の材料の形態は、フィルム、板、棒、球体、直方体などに限られず、種々の形態であることができる。

[0081] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0082] (粒子径測定)

堀場製作所製レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置LA-950V2を用いて測定した。

[0083] (重量平均分子量：M_w)

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、標準ポリメチルメタクリレートの分子量に換算した値を算出した。

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 Super Multipore HZM-Mの2本とSuper HZ4000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℃

[0084] (耐熱性)

ISO-306-B50に準拠して、ピカット軟化温度 (VST) を測定した。

[0085] (曲げ白化耐性)

厚さ100 μmのフィルムを、常温 (23℃) で90度に折り曲げて、折

り曲げ部分における白化の有無を目視で観察し、以下の指標で評価した。

○：白化無し

×：白化有り

[0086] (表面硬度)

J I S K 5 4 0 0 に準拠して鉛筆硬度試験を行った。

[0087] (共押出成形性)

メタクリル樹脂（クラレ社製パラペットEH）と実施例または比較例で得られた樹脂組成物とを共押出成形して、厚さ3mmのメタクリル樹脂からなる層と厚さ50 μ mの樹脂組成物からなる層とを有する板状積層体を製造した。前記積層体を目視観察して、フローマークおよび界面における白化の有無を調べ、以下の指標で評価した。

○：フローマークおよび層界面の白化のいずれも生じていない。

×：フローマークまたは層界面の白化が生じていた。

[0088] [多層粒子（B-1）の製造]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管および還流冷却器を備えた反応器内に、脱イオン水150質量部、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.10質量部および炭酸ナトリウム0.05質量部を仕込み、容器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素がない状態にした後、内温を80 $^{\circ}$ Cに設定した。そこに、過硫酸カリウム0.01質量部を投入し、5分間攪拌した。その後、質量比93.9/6.1/0.2のメチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびアリルメタクリレートからなる混合物10質量部を50分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約30分間反応させた。

次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム0.05質量部を投入して5分間攪拌した。その後、質量比82.2/17.8/4.0のn-ブチルアクリレート、スチレンおよびアリルメタクリレートからなる混合物50質量部を90分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約60分間反応させた。

次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム0.04質量部を投入して5分間攪拌した。その後、質量比94.0/6.0/0.3のメチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびn-オクチルメルカプタンからなる混合物40質量部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約60分間反応させた。体積平均粒子径110nmの多層粒子(B-1)を含むラテックスを得た。表1に多層粒子(B-1)の特性等をまとめて示す。

[0089] [多層粒子(B-2)の製造]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管および還流冷却器を備えた反応器内に、脱イオン水150質量部、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.11質量部および炭酸ナトリウム0.05質量部を仕込み、容器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素がない状態にした後、内温を80℃に設定した。そこに、過硫酸カリウム0.012質量部を投入し、5分間攪拌した。その後、質量比93.9/6.1/0.2のメチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびアリルメタクリレートからなる混合物12質量部を50分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約30分間反応させた。

次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム0.053質量部を投入して5分間攪拌した。その後、質量比82.2/17.8/4.0のn-ブチルアクリレート、スチレンおよびアリルメタクリレートからなる混合物53質量部を90分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約60分間反応させた。

次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム0.038質量部を投入して5分間攪拌した。その後、質量比94.0/6.0/0.3のメチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびn-オクチルメルカプタンからなる混合物38質量部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約60分間反応させた。体積平均粒子径100nmの多層粒子(B-2)を含むラテックスを得た。表1に多層粒子(B-2)の特性等

をまとめて示す。

[0090] [多層粒子 (B-3) の製造]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管および還流冷却器を備えた反応器内に、脱イオン水150質量部、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.08質量部および炭酸ナトリウム0.05質量部を仕込み、容器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素がない状態にした後、内温を80℃に設定した。そこに、過硫酸カリウム0.035質量部を投入し、5分間攪拌した。その後、質量比94.0/6.0/0.2/0.1のメチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、アリルメタクリレートおよび*n*-オクチルメルカプタンからなる混合物35質量部を50分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約30分間反応させた。

次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム0.045質量部を投入して5分間攪拌した。その後、質量比82.2/17.8/2.0の*n*-ブチルアクリレート、スチレンおよびアリルメタクリレートからなる混合物45質量部を90分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約60分間反応させた。

次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム0.02質量部を投入して5分間攪拌した。その後、質量比94.0/6.0/0.2のメチルメタクリレート、メチルアクリレートおよび*n*-オクチルメルカプタンからなる混合物20質量部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約60分間反応させた。体積平均粒子径145nmの多層粒子 (B-3) を含むラテックスを得た。表1に多層粒子 (B-3) の特性等をまとめて示す。

[0091] [多層粒子 (B-4) の製造]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管および還流冷却器を備えた反応器内に、脱イオン水150質量部、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.03質量部および炭酸ナトリウム0.05質量部

を仕込み、容器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素がない状態にした後、内温を80℃に設定した。そこに、過硫酸カリウム0.01質量部を投入し、5分間攪拌した。その後、質量比93.9/6.1/0.2のメチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびアリルメタクリレートからなる混合物10質量部を50分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約30分間反応させた。

次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム0.05質量部を投入して5分間攪拌した。その後、質量比82.2/17.8/4.0のn-ブチルアクリレート、スチレンおよびアリルメタクリレートからなる混合物50質量部を90分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約60分間反応させた。

次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム0.04質量部を投入して5分間攪拌した。その後、質量比94.0/6.0/0.3のメチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびn-オクチルメルカプタンからなる混合物40質量部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約60分間反応させた。体積平均粒子径220nmの多層粒子(B-4)を含むラテックスを得た。表1に多層粒子(B-4)の特性等をまとめて示す。

[0092] [多層粒子(B-5)の製造]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管および還流冷却器を備えた反応器内に、脱イオン水150質量部、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.10質量部および炭酸ナトリウム0.05質量部を仕込み、容器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素がない状態にした後、内温を80℃に設定した。そこに、過硫酸カリウム0.05質量部を投入し、5分間攪拌した。その後、質量比82.2/17.8/4.0のn-ブチルアクリレート、スチレンおよびアリルメタクリレートからなる混合物50質量部を90分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約60分間反応させた。

次いで、同反応器内に、過硫酸カリウム0.05質量部を投入して5分間攪拌した。その後、質量比94.0/6.0/0.3のメチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびn-オクチルメルカプタンからなる混合物50質量部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約60分間反応させた。体積平均粒子径110nmの多層粒子(B-5)を含むラテックスを得た。表1に多層粒子(B-5)の特性等をまとめて示す。

[0093] [多層粒子(B-6)の製造]

多層粒子(B-4)の製造方法において、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウムの量を0.055質量部に変更した以外は多層粒子(B-4)の製造方法と同じ操作を行い、体積平均粒子径140nmの多層粒子(B-6)を含むラテックスを得た。表1に多層粒子(B-6)の特性等をまとめて示す。

[0094] [分散用粒子(C-1)の製造]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、単量体導入管および還流冷却器を備えた反応器内に、脱イオン水150質量部、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム0.12質量部および炭酸ナトリウム0.1質量部を仕込み、容器内を窒素ガスで十分に置換して実質的に酸素がない状態にした後、内温を80℃に設定した。そこに、過硫酸カリウム0.01質量部を投入し、5分間攪拌した。その後、質量比94.0/6.0/0.3のメチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびn-オクチルメルカプタンからなる混合物100質量部を60分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、重合率98%以上になるまで約30分間反応させた。重量平均分子量(Mw)が80,000g/molの非架橋重合体からなる体積平均粒子径90nmの分散用単層粒子(C-1)を含むラテックスを得た。表1に多層粒子(C-1)の特性等をまとめて示す。

[0095] [メタクリル系樹脂(A-1)の製造]

メチルメタクリレート94質量%およびメチルアクリレート6質量%から

なる混合物を懸濁重合法で反応させた。懸濁粒子を凝固させて、脱水し、乾燥することによって、GPCによる重量平均分子量（Mw）が160,000 g/molのメタクリル系樹脂（A-1）を得た。

[0096] [表1]

表1

	多層粒子						分散用粒子
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	C-1
層(a)	10	12	35	10	0	10	0
メチルメタクリレート [質量部]	93.9	93.9	94.0	93.9	—	93.9	—
メチルアクリレート [質量部]	6.1	6.1	—	6.1	—	6.1	—
アシルメタクリレート [質量部]	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	—
n-ブチルアクリレート [質量部]	—	—	6.0	—	—	—	—
n-オクチルメルカプタン [質量部]	—	—	0.1	—	—	—	—
層(b)	50	53	45	50	50	50	0
n-ブチルアクリレート [質量部]	82.2	82.2	82.2	82.2	82.2	82.2	—
スチレン [質量部]	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	—
アシルメタクリレート [質量部]	4.0	4.0	2.0	4.0	4.0	4.0	—
層(c)	40	38	20	40	50	40	100
メチルメタクリレート [質量部]	94.0	94.0	94.0	94.0	94.0	94.0	94.0
メチルアクリレート [質量部]	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
n-オクチルメルカプタン [質量部]	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
層質量比(a)/(b)/(c)	10/50/40	12/53/38	35/45/20	10/50/40	0/50/50	10/50/40	0/0/100
体積平均粒子径(nm)	110	100	145	220	110	140	90

[0097] <実施例1>

多層粒子（B-1）60質量部を含むラテックスと分散用粒子（C-1）40質量部を含むラテックスとを混合した。得られた混合ラテックスを-30℃で4時間かけて凍結させた。凍結物を2倍量の90℃の水に投入し、溶解させて、スラリーを得た。該スラリーを20分間90℃に維持し、次いで脱水した。得られた固形分を80℃で乾燥させて嵩比重0.52 g/cm³の樹脂粉末(b1)を得た。この樹脂粉末(b1)を、40φベント付き単軸押出機を用い250℃にて成形してペレット状の樹脂組成物(1)を得た。該樹脂組成物(1)を射出成形し、得られた成形体(1)のピカット軟化温度（VST1）を測

定した。結果を表2に示す。

[0098] 樹脂粉末(b1)100質量部とメタクリル樹脂(A-1)200質量部とをスーパーミキサーにて混合させた。得られた混合物を40φベント付き単軸押出機を用い240℃にて成形してペレット状の樹脂組成物(2)を得た。

樹脂組成物(2)を射出成形し、得られた成形体(2)のビカット軟化温度(VST2)を測定した。結果を表2に示す。

[0099] 樹脂組成物(2)について曲げ白化耐性、鉛筆硬度および共押出成形性の評価試験を行った。結果を表2に示す。

[0100] <実施例2>

多層粒子(B-1)を含むラテックスを多層粒子(B-2)を含むラテックスに変えた以外は実施例1と同じ方法で評価試験を行った。結果を表2に示す。

[0101] <実施例3>

多層粒子(B-1)を含むラテックスを多層粒子(B-6)を含むラテックスに変えた以外は実施例1と同じ方法で評価試験を行った。結果を表2に示す。

[0102] <比較例1>

多層粒子(B-1)を含むラテックスを多層粒子(B-3)を含むラテックスに変えた以外は実施例1と同じ方法で評価試験を行った。結果を表2に示す。

[0103] <比較例2>

多層粒子(B-1)を含むラテックスを多層粒子(B-4)を含むラテックスに変えた以外は実施例1と同じ方法で評価試験を行った。結果を表2に示す。

[0104] <比較例3>

多層粒子(B-1)を含むラテックスを多層粒子(B-5)を含むラテックスに変えた以外は実施例1と同じ方法で評価試験を行った。結果を表2に示す。

[0105] [表2]

表2

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
多層粒子 [質量部]						
B-1	60					
B-2		60				
B-3				60		
B-4					60	
B-5						60
B-6			60			
分散用粒子 [質量部]						
C-1	40	40	40	40	40	40
樹脂 [質量部]						
A-1	200	200	200	200	200	200
耐熱性 VST1 [°C]	94	93	92	85	90	83
VST2 [°C]	101	100	101	97	101	95
曲げ白化耐性	○	○	○	○	×	○
鉛筆硬度	3H	3H	3H	2H	H	H
共押出成形性	○	○	○	○	○	○

*VST1: 多層粒子と分散用粒子C-1とからなる混合粉末からなる組成物(1)から得られた成形体(1)のヒカト軟化温度

*VST2: 多層粒子と分散用粒子C-1とからなる混合粉末と樹脂A-1とからなる組成物(2)から得られた成形体(2)のヒカト軟化温度

請求の範囲

- [請求項1] メチルメタクリレート単位80～99.99質量%、架橋性単量体単位0.01～2質量%および共重合可能な他の単量体単位0～19.99質量%を含んでなる重合体からなる層(a)と、アルキルアクリレート単位70～99.8質量%、架橋性単量体単位0.2～10質量%および共重合可能な他の単量体単位0～29.8質量%を含んでなる重合体からなる層(b)と、メチルメタクリレート単位80～100質量%および共重合可能な他の単量体単位0～20質量%を含んでなる重合体からなる層(c)とを少なくとも含み、層(a)、層(b)および層(c)の合計100質量部に対して、層(a)が5～15質量部、層(b)が40～60質量部および層(c)が35～50質量部であり、粒子中心から粒子外表面に向かって層(a)、層(b)、層(c)の順に配されており且つ体積基準平均粒子径が90～150nmである多層粒子(B)、
- および樹脂(A)
- を含んで成る樹脂フィルム。
- [請求項2] 樹脂(A)が、メチルメタクリレート80～100質量%を含み、且つゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定した重量平均分子量が90,000g/mol以上であるメタクリル樹脂(a1)である、請求項1に記載の樹脂フィルム。
- [請求項3] メチルメタクリレート単位80～100質量%を有し且つゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定した重量平均分子量が90,000g/mol未満である重合体(C)を、多層粒子(B)に対する質量比(C/B)20/80～55/45で含んで成る、請求項1または2に記載の樹脂フィルム。
- [請求項4] 樹脂(A)に対する多層粒子(B)の質量比(B/A)が1/99～99/1である請求項1～3のいずれかひとつに記載の樹脂フィルム。

- [請求項5] メチルメタクリレート80～99.99質量%、架橋性単量体0.01～2質量%および共重合可能な他の単量体0～19.99質量%を含んでなる単量体を重合して層(a)を形成する工程、
- アルキルアクリレート70～99.8質量%、架橋性単量体0.2～10質量%および共重合可能な他の単量体0～29.8質量%を含んでなる単量体を重合して層(b)を形成する工程、並びに
- メチルメタクリレート80～100質量%および共重合可能な他の単量体0～20質量%を含んでなる単量体を重合して層(c)を形成する工程
- をこの順に経て、
- 層(a)、層(b)および層(c)の合計100質量部に対して、層(a)が5～15質量部、層(b)が40～60質量部および層(c)が35～50質量部であり、且つ体積基準平均粒子径が90～150nmである多層粒子(B)を製造し、
- 前記多層粒子(B)および樹脂(A)を少なくとも含む混合物を混練してフィルム状に成形することを含む、樹脂フィルムの製造方法。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれかひとつに記載の樹脂フィルムからなる層を有する積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/088907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L101/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C08F251/00-283/00, C08F283/02-289/00, C08F291/00-297/08, C08F2/00-2/60, B32B27/30, C08J5/18

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-006647 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims; paragraphs [0022] to [0063], [0066], [0077], [0079]; examples (Family: none)	1-6
X	JP 06-228404 A (Kuraray Co., Ltd.), 16 August 1994 (16.08.1994), claims; paragraphs [0007] to [0023]; examples (Family: none)	1-6
X	JP 06-228405 A (Kuraray Co., Ltd.), 16 August 1994 (16.08.1994), claims; paragraphs [0007] to [0023]; examples (Family: none)	1-6

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 03 April 2017 (03.04.17)	Date of mailing of the international search report 11 April 2017 (11.04.17)
---	--

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/JP2016/088907

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 04-270751 A (Kaneka Corp.), 28 September 1992 (28.09.1992), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 11-071437 A (Kuraray Co., Ltd.), 16 March 1999 (16.03.1999), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00, C08F251/00-283/00, C08F283/02-289/00, C08F291/00-297/08, C08F2/00-2/60, B32B27/30, C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

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	JP 2011-006647 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011.01.13, 特許請求の範囲, 【0022】 - 【0063】, 【0066】, 【0077】, 【0079】, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 06-228404 A (株式会社クラレ) 1994.08.16, 特許請求の範囲, 【0007】 - 【0023】, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 06-228405 A (株式会社クラレ) 1994.08.16, 特許請求の範囲, 【0007】 - 【0023】, 実施例 (ファミリーなし)	1-6

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

03.04.2017

国際調査報告の発送日

11.04.2017

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)
 大木 みのり

4 J 4 8 7 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 04-270751 A (鐘淵化学工業株式会社) 1992. 09. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-071437 A (株式会社クラレ) 1999. 03. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-6