

(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
2016年5月19日(19.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/076357 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/10 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 71/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/081739
- (22) 国際出願日: 2015年11月11日(11.11.2015)
- (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 2014-231756 2014年11月14日(14.11.2014) 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: 平岡 伸崇(HIRAOKA, Nobutaka); 〒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). 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). 高須賀 悠貴(TAKASUKA, Yuuki); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番28号 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 大串 真康(OGUSHI, Masayasu); 〒

9592691 新潟県胎内市倉敷町2番28号 株式会社クラレ内 Niigata (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, 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).

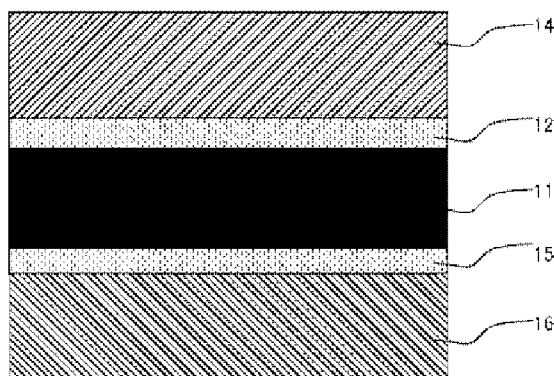
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHACRYLIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: メタクリル樹脂組成物および成形体

[図1]



(57) Abstract: Provided is a methacrylic resin composition that includes a methacrylic resin and a phenoxy resin, and has high transparency, high strength, low thermal shrinkage, low phase difference in the thickness direction, and excellent adhesiveness. Also provided is a film comprising the methacrylic resin composition. The methacrylic resin composition contains a phenoxy resin and a methacrylic resin that has a syndiotacticity (rr) of at least 58%, wherein the phenoxy resin content is 0.1 to 8 parts by mass relative to 100 parts by mass of the methacrylic resin, and the total content of the methacrylic resin and the phenoxy resin is at least 80 mass%.

(57) 要約: 透明性が高く、厚さ方向の位相差が小さく、熱収縮率が小さく、強度が大きく且つ接着性に優れる、メタクリル樹脂とフェノキシ樹脂を含有して成るメタクリル樹脂組成物及びそれからなるフィルムを提供する。シンジオタクティシティ (rr) が58%以上のメタクリル樹脂と、フェノキシ樹脂を含むメタクリル樹脂組成物であって、前記メ

タクリル樹脂100質量部に対する前記フェノキシ樹脂の含有量が0.1質量部以上8質量部以下であって、前記メタクリル樹脂と前記フェノキシ樹脂とを合計したものを80質量%以上含むメタクリル樹脂組成物。



WO 2016/076357 A1

明 細 書

発明の名称：メタクリル樹脂組成物および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、メタクリル樹脂組成物に関する。より詳細に、本発明は、メタクリル樹脂とフェノキシ樹脂を含むメタクリル樹脂組成物に関する。また、当該メタクリル樹脂組成物からなる成形体に関する。

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。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、通常メタクリル樹脂フィルムを延伸すると位相差が大きくなり、IPS液晶方式では画面の品位低下を引き起こしてしまう。

[0004] メタクリル樹脂の位相差を小さくする手法としてポリカーボネート樹脂との組成物が知られている（特許文献2）。しかし、メタクリル樹脂とポリカーボネート樹脂との組成物は、フィルムにした際に十分な接着強度が得られないといった課題があった。

[0005] また別の手法としては、変性メタクリル樹脂にフェノキシ樹脂などの樹脂を添加することで、位相差の小さいフィルムが得られることが知られている（特許文献3～5）。しかしながら、これらの方法で使用される変性メタクリル樹脂は、耐熱性を向上させるために、芳香族ビニル単量体やイミド系単量体を共重合しているため、強度が低く、これをフィルムにしても割れ易いという課題を有していた。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特公昭57-32942号公報
特許文献2：特開2014-051649
特許文献3：W02009/088240（特許5220129号公報）
特許文献4：W02009/088237（特許5312479号公報）
特許文献5：W02009/134097（特許5335070号公報）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の課題は、透明性が高く、耐熱性が高く、得られるフィルムを延伸させてもフィルムの厚さ方向の位相差を小さくできるメタクリル樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0008] 鋭意検討の結果、上記課題を解決するために、以下の形態を包含する本発明を見出した。
- [0009] 〔1〕：シンジオタクティシティ（ $r r$ ）が58%以上のメタクリル樹脂と、フェノキシ樹脂を含むメタクリル樹脂組成物であって、
前記メタクリル樹脂100質量部に対する前記フェノキシ樹脂の含有量が0.1質量部以上8質量部以下であって、前記メタクリル樹脂と前記フェノキシ樹脂とを合計したものを80質量%以上含むメタクリル樹脂組成物。
- [0010] 〔2〕：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、グルタルイミド単位、N-置換マレイミド単位、およびテトラヒドロピラン環構造単位からなる群より選ばれる少なくともひとつの構造単位の前記メタクリル樹脂における含有量が、0.1質量%以下である〔1〕に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [0011] 〔3〕：前記メタクリル樹脂が、60000～200000の重量平均分子量を有し、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92質

量%以上である〔1〕または〔2〕に記載のメタクリル樹脂組成物。

〔4〕：さらにポリカーボネート樹脂を含むメタクリル樹脂組成物であって、前記メタクリル樹脂100質量部に対する前記ポリカーボネート樹脂の含有量が0.1質量部以上8質量部以下である〔1〕～〔3〕のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

〔5〕：前記メタクリル樹脂のメタクリル酸メチル由来の構造単位の含有量が99質量%以上である請求項〔1〕～〔4〕のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

〔6〕：前記フェノキシ樹脂の数平均分子量が、10000～50000である〔1〕～〔5〕のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

〔7〕：前記ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量が15000～28000である、〔1〕～〔6〕のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

[0012] 〔8〕：〔1〕～〔7〕のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなる成形体。

〔9〕：〔1〕～〔7〕のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなるフィルム。

〔10〕：厚さが10～50 μ mである、〔9〕に記載のフィルム。

[0013] 〔11〕：面積比で1.5～8倍に一軸延伸または二軸延伸された〔9〕または〔10〕のフィルム。

〔12〕：〔9〕～〔11〕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または位相差フィルム。

〔13〕：〔12〕に記載の偏光子保護フィルムまたは位相差フィルムが少なくとも1枚積層された偏光板。

発明の効果

[0014] 本発明のメタクリル樹脂組成物は透明性が高く、耐熱性が高い。また得られるフィルムを延伸させてもフィルムの厚さ方向の位相差を小さくできる。また好適には、本発明のメタクリル樹脂組成物により、熱収縮率が小さく、

薄くても強度が高く、接着性に優れるフィルムが得られる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の好ましい実施形態に係る偏光板の一例を示す図である。

[図2]本発明の別の好ましい実施形態に係る偏光板の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂 (A) およびフェノキシ樹脂 (B) を含有する。

[0017] 本発明に用いられるメタクリル樹脂 (A) は、三連子表示のシンジオタクティシティ (r r) の下限が、58%であり、好ましくは59%、より好ましくは60%、さらに好ましくは61%、最も好ましくは62%である。該メタクリル樹脂 (A) は、製膜性および得られるフィルムの表面平滑性の観点から、三連子表示のシンジオタクティシティ (r r) 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%、さらにより好ましくは72%、よりさらに好ましくは66%、最も好ましくは65%である。

[0018] 三連子表示のシンジオタクティシティ (r r) (以下、単に「シンジオタクティシティ (r r)」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、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。

メタクリル樹脂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テトラメチルシラン (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。

[0019] 本発明に用いられるメタクリル樹脂 (A) は、重量平均分子量 (以下、「Mw」と称することがある。) が、好ましくは60000~200000、よ

り好ましくは70000~160000、さらに好ましくは80000~120000である。かかるMwが80000以上で、かつ、シンジオタクティシティ (rr) が58%以上あることで、得られるフィルムは、強度が高く、割れ難く、延伸し易い。そのためフィルムをより薄くすることができる。またMwが200000以下であることで、メタクリル樹脂 (A) は成形加工性が高まるので、得られるフィルムの表面平滑性に優れる傾向となる。

[0020] 本発明に用いられるメタクリル樹脂 (A) は、Mwと数平均分子量 (以下、「Mn」と称することがある。) の比 (Mw/Mn : 以下、この値を「分子量分布」と称することがある。) 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1.2以上であることでメタクリル樹脂 (A) の流動性が向上し、得られるフィルムは表面平滑性に優れる傾向となる。分子量分布が2.0以下であることで、得られるフィルムは耐衝撃性および靱性に優れる傾向となる。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値である。

[0021] 本発明に用いられるメタクリル樹脂 (A) は、JIS K7210に準拠して、230℃3.8kg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0.1~5g/10分、さらに好ましくは0.5~4g/10分、最も好ましくは1.0~3g/10分である。

[0022] 本発明に用いられるメタクリル樹脂 (A) は、得られるメタクリル樹脂組成物の耐熱性の観点からメタクリル酸メチル (A) に由来する構造単位の含有量が、メタクリル樹脂 (A) の質量を基準にして、92質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは97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。

[0023] 本発明に用いられるメタクリル樹脂 (A) は、メタクリル酸メチルに由来する構造単位以外の構造単位を含んでいても良く、例えば、メタクリル酸エチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸8-トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカニル、

およびメタクリル酸4-*t*-ブチルシクロヘキシルなどのメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸アルキルエステル；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、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレンなどの芳香族ビニル；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。

[0024] 本発明に用いられるメタクリル樹脂 (A) は、主鎖に含有する環骨格構造単位の含有量が0.1質量%以下であることが好ましい。具体的にはラクトン環単位、無水マレイン酸単位、無水グルタル酸単位、グルタルイミド単位、N-置換マレイミド単位、およびテトラヒドロピラン環構造単位からなる群より選ばれる少なくともひとつの構造単位の含有量が、0.1質量%以下であることが好ましい。これらの構造の含有率が0.1質量%超の場合、メタクリル樹脂組成物から得られる成形体が脆い成形体になってしまう。

[0025] 本発明に用いられるメタクリル樹脂 (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122°C以上、さらに好ましくは123°C以上である。該メタクリル樹脂のガラス転移温度の上限は、通常131°C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。

[0026] メタクリル樹脂 (A) 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、シンジオタクティシティ (*r r*) などの特性が本明細書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。

[0027] 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（ rr ）を高くすることが容易である。

[0028] 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、下記式：



（上記式中、 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。 R^2 および R^3 は、それぞれが結合してなる、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。）

で示される化合物が挙げられる。具体的には、イソブチルビス（2，6-*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-*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。

[0029] 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、重量平均分子量は調整できる。

[0030] メタクリル樹脂 (A) の別の製造方法として、重量平均分子量、シンジオタクティシティ ($r r$) 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、重量平均分子量、シンジオタクティシティ ($r r$) などの特性が本明細書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。

[0031] 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、重量平均分子量、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。本発明の特性のいずれかが規定外の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 (A) に掛かる熱履歴が短くなるので、メタクリル樹脂 (A) 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点が利点である。

[0032] 上記のようなメタクリル樹脂 (A) の製造方法のうち、透明性の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と、ラジカル重合で製造されたメタクリル樹脂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と、別のアニオン重合法で製造されたメタクリル樹脂とを混合することによって特性が本発明の規定範囲を満たすメタクリル樹脂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と、ラジカル重合で製造されたメタクリル樹脂を混合することによって特性が本発明の規定範囲を満たすメタクリル樹脂を製造する方法がより好ましい。

[0033] ここで、メタクリル樹脂 (A) を、メタクリル樹脂 (I) とメタクリル樹脂 (II) とを混合する方法にて得る一実施形態について説明する。

なお、当該説明は本発明の一実施形態のためのメタクリル樹脂 (A) についての言及であり、本発明はこの実施形態に限られず、他の実施形態によっても達成できることは言うまでもない。

[0034] メタクリル樹脂 (I) は、三連子表示のシンジオタクティシティ ($r r$) が、好ましくは65%以上、より好ましくは70~90%、さらに好ましくは72~85%である。かかるシンジオタクティシティが65%以上であることで、本発明のメタクリル樹脂組成物のガラス転移温度を高くすることができ、表面硬度の大きい成形体を得やすい。

[0035] メタクリル樹脂 (I) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで得られるクロマトグラムに基づいて算出されるポリスチレン換算の重量平均分子量 Mw_1 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。 Mw_1 が40000以上であるとメタクリル樹脂組成物から得られる成形体の耐衝撃性や靱性が向上する傾向となり、150000以下であるとメタクリル樹脂組成物の流動性が向上し、これに伴い成形加工性が向上する傾向となる。

[0036] メタクリル樹脂 (I) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで得られるクロマトグラムに基づいて算出されるポリスチレン換算の数平均分子量 Mn_1 に対する重量平均分子量 Mw_1 の比 Mw_1/Mn_1 が、下限として、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、上限として、好ましくは1.2、より好ましくは1.15、さらに好ましくは1.13である。 Mw_1/Mn_1 がこのような範囲内にあるメタクリル樹脂(I)を用いると、力学強度に優れた成形体を得易くなる。 Mw_1 および Mn_1 は、メタクリル樹脂(I)の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によって制御できる。

[0037] メタクリル樹脂(I)は、ガラス転移温度が、好ましくは125℃以上、より好ましくは128℃以上、さらに好ましくは130℃以上である。メタクリル樹脂(I)のガラス転移温度の上限は好ましくは140℃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)などを調節することによって制御することができる。メタクリル樹脂(I)のガラス転移温度が高くなるにしたがって、得られるメタクリル樹脂組成物のガラス転移温度が高くなり、該メタクリル樹脂組成物からなる成形体は熱収縮などの変形が起こり難い。

[0038] メタクリル樹脂(II)は、三連子表示のシンジオタクティシティ(r_r)が、好ましくは45~58%、より好ましくは49~56%である。かかるシンジオタクティシティ(r_r)が45%以上であることで本発明のメタクリル樹脂組成物のガラス転移温度が高くなる傾向があり、シンジオタクティシティ(r_r)が58%以下であることで本発明のメタクリル樹脂組成物の成形加工性が向上する傾向がある。

[0039] メタクリル樹脂(II)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで得られるクロマトグラムに基づいて算出されるポリスチレン換算の重量平均分子量 Mw_2 が、好ましくは40000~180000、より好ましくは50000~150000、さらに好ましくは50000~120000である。 Mw_2 が40000以上であることでメタクリル樹脂組成物から得られる成形体の耐衝撃性や靱性が向上する傾向がある。 Mw_2 が180000以下であることでメタクリル樹脂組成物の流動性が向上し、これに伴い成形加工性が向上する傾向がある。

[0040] メタクリル樹脂(II)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで得

られるクロマトグラムに基づいて算出されるポリスチレン換算の数平均分子量 Mn_2 に対する重量平均分子量 Mw_2 の比 Mw_2/Mn_2 が、好ましくは1.7~2.6、より好ましくは1.7~2.3、さらに好ましくは1.7~2.0である。比 Mw_2/Mn_2 がこのような範囲内にあるメタクリル樹脂(II)を用いると、力学強度に優れた成形体を得易くなる。 Mw_2 および Mn_2 は、メタクリル樹脂(II)の製造の際に使用する重合開始剤や連鎖移動剤の種類、量、添加時期などを調整することによって制御できる。

[0041] メタクリル樹脂(II)は、ガラス転移温度が、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上、さらに好ましくは115℃以上、最も好ましくは117℃以上である。メタクリル樹脂(II)のガラス転移温度の上限は好ましくは122℃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)などを調節することによって制御できる。メタクリル樹脂(II)のガラス転移温度がこの範囲にあると、メタクリル樹脂組成物の耐熱性が高くなり、熱収縮などの変形が起き難い成形体を得られ易い。

[0042] 上記メタクリル樹脂(I)は、どのような製造方法で得られたものであってもよい。メタクリル樹脂(I)は、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、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って、製造されたものが好ましい。

[0043] 上記メタクリル樹脂(II)は、どのような製造方法で得られたものであってもよい。メタクリル樹脂(II)は、生産性の観点から、ラジカル重合法において、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、製造されたものが好ましい。

該ラジカル重合法は、無溶媒または溶媒中で行うことが好ましく、低不純物濃度のメタクリル樹脂(II)が得られるという観点から無溶媒で行うことが好ましい。成形体にシルバーや着色が発生するのを抑制する観点から、重合反応は溶存酸素量を低くして行うことが好ましい。また、重合反応は、窒

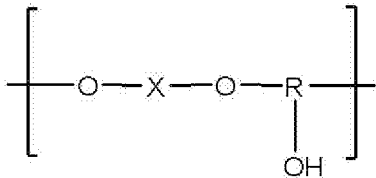
素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

- [0044] メタクリル樹脂 (I) 及び (II) は、それぞれ独立に、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、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。
- [0045] 本発明において、上記フェノキシ樹脂 (B) は、熱可塑性を有する高分子量エポキシ樹脂であり、ヒドロキシ基含有部を有する鎖および芳香族ユニットを有するポリヒドロキシポリエーテルのことを指す。具体的には、上記フェノキシ樹脂 (B) は、下記式 (1) で表されるユニットを 1 種以上含み、かつ下記式 (1) で表されるユニットに由来する構造単位を 50 質量%以上含む。
- [0046] 上記フェノキシ樹脂 (B) の数平均分子量は、好ましくは 3000~2000000、より好ましくは 5000~100000、最も好ましくは 10000~50000 である。数平均分子量がこの範囲にあることで、耐熱性が高く、強度が高いメタクリル樹脂組成物を得ることができる。上記フェノキシ樹脂 (B) は、下記式 (1) で表されるユニットを 10~1000 個含むことが好ましく、より好ましくは 15~500 個、さらに好ましくは 30~300 個含むことが好ましい。
- [0047] フェノキシ樹脂 (B) のガラス転移温度は、80℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましく、95℃以上が最も好ましい。フェノキシ樹脂 (B) のガラス転移温度が低いと、得られるメタクリル樹脂組成物の耐熱性が低くなってしまふ。フェノキシ樹脂 (B) のガラス転移温度の上限は、特に規定しないが、一般的には、150℃である。フェノキシ樹脂 (B) のガラス転移温度が高すぎると、得られるメタクリル樹脂組成物よりなる成形体が脆くなってしまふ。
- [0048] フェノキシ樹脂 (B) の末端の構造としては、エポキシ基を含んでいないことが好ましい。フェノキシ樹脂 (B) の末端にエポキシ基を含んでいると、得られるメタクリル樹脂組成物からなるフィルムは、ゲル欠点が多いものにな

りやすい。

[0049] 上記フェノキシ樹脂 (B) に下記式 (1) で表されるユニットが2種以上含まれる場合、これらはランダム、交互又はブロックの形態で含まれることができる。

[0050] [化1]

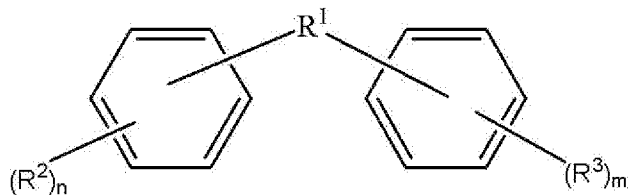


(1)

[0051] 上記式 (1) 中、Xは、少なくとも一つのベンゼン環を含む2価基であり、Rは、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基である。

[0052] 具体的には、式 (1) 中、Xは、下記式 (2)～(4) のような化合物に由来する2価基であることが好ましい。なお、2価基を構成する2つの置換基の位置は構造上可能なものであれば特に限定はないが、下記式 (2)～(4) 中のベンゼン環上の水素原子を2つ引き抜いてなる2価基が好ましい。特に、下記式 (2) と (4) 中の異なるベンゼン環上の水素原子を合計で2つ引き抜いて2価基となるものが好ましい。

[0053] [化2]

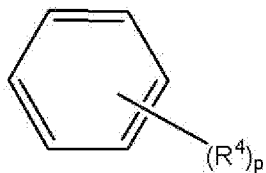


(2)

[0054] 上記式 (2) 中、R¹は、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基もしくは炭素数3～20のシクロアルキレン基またはシクロアルキリデン基又はR¹に原子が存在せず直接結合したナフタレン構造や、ビフェニル構造を示

し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又は炭素数2～6の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基であり、 n 及び m は、それぞれ独立に、1～4の整数である。

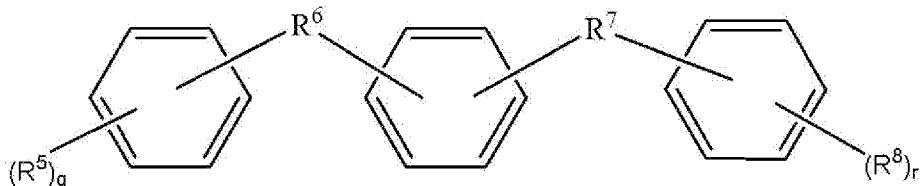
[0055] [化3]



(3)

[0056] 上記式(3)中、 R^4 は、水素原子、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又は炭素数2～6の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基であり、 p は、1～4の整数である。

[0057] [化4]



(4)

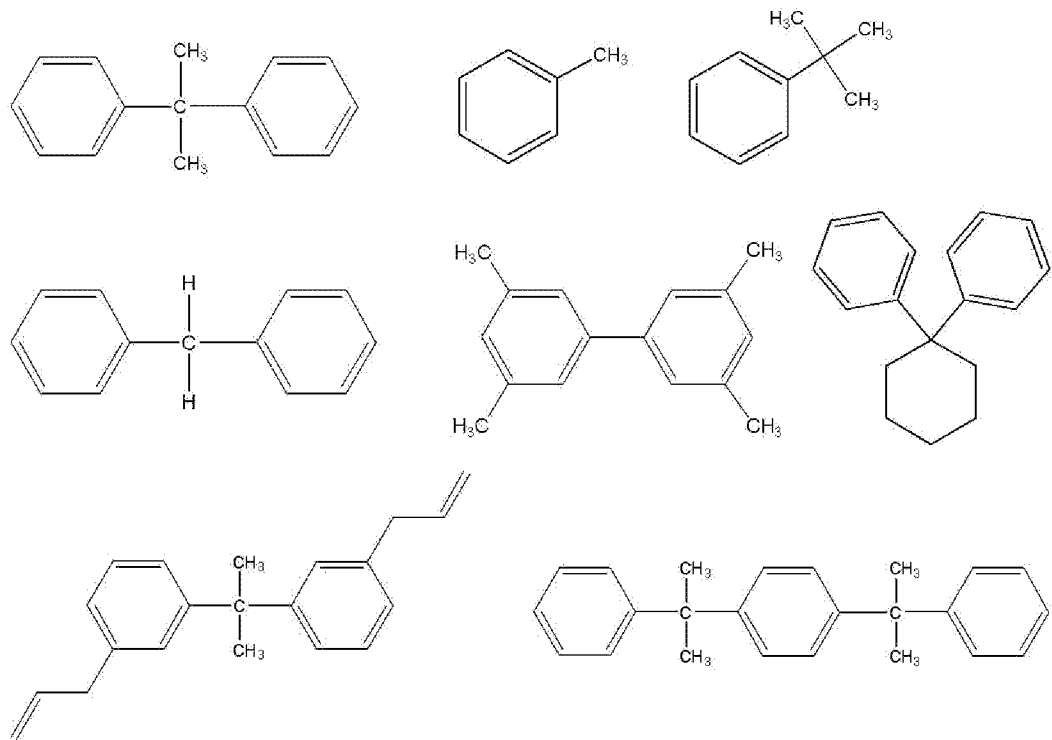
[0058] 上記式(4)中、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基又は炭素数3～20のシクロアルキレン基またはシクロアルキリデン基又は R^6 、 R^7 に原子が存在せず直接結合したナフタレン構造や、ビフェニル構造を示し、であり、 R^5 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又は炭素数2～6の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基であり、 q 及び r は、それぞれ独立に1～4の整数である。

[0059] また、上記式(1)中、 X は、3環構造を有する芳香族炭化水素に由来する2価基であっても良い。具体例としてはフルオレン構造やカルバゾール構

造を例示することができる。

[0060] 上記式(2)から(4)で表される化合物に由来する2価基の具体的な例は、下記の構造を有する二価のフェノール誘導体に由来する2価基であるが、これらに限定されるものではない。下記構造中のベンゼン環上の水素原子を引き抜いてなる2価基が好ましい。特に、異なるベンゼン環上の水素原子を合計で2つ引き抜いて2価基となるものが好ましい。

[0061] [化5]

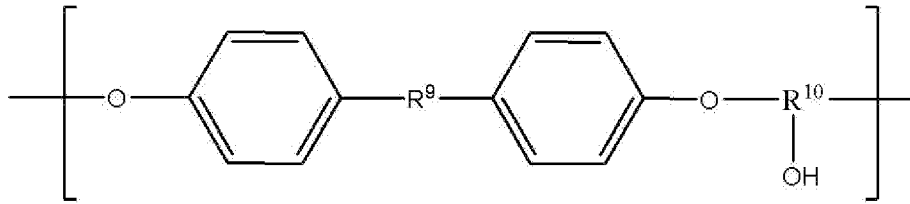


(上記(2)～(4)の具体的な構造例)

[0062] 上記式(1)で表されるユニットは、特に、下記式(6)で表されるユニットであることが好ましい。またフェノキシ樹脂(B)は、下記式(6)で表されるユニットを1種以上含み、当該ユニットを10～1000個含むことが好ましい。

[0063]

[化6]

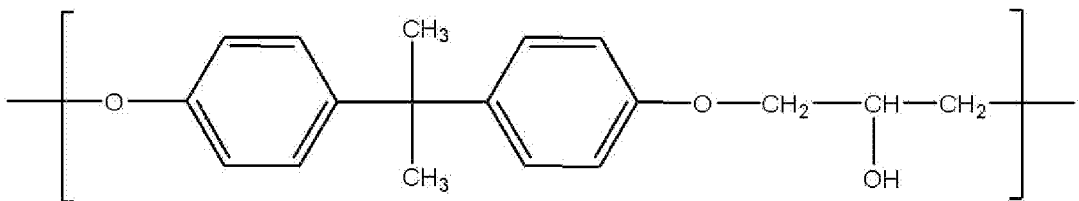


(6)

[0064] 上記式(6)中、 R^9 は、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基もしくは炭素数3～20のシクロアルキレン基またはシクロアルキリデン基又は R^1 に原子が存在せず直接結合したナフタレン構造や、ビフェニル構造を示し、 R^{10} は、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基である。

[0065] 上記式(6)で表されるユニットは、特に下記式(7)で表されるユニットであることが好ましい。

[0066] [化7]



(7)

[0067] これらフェノキシ樹脂(B)としては、新日鉄住金化学のYP-50やYP-50S、三菱化学のjERシリーズ、InChem社のフェノキシ樹脂であるPKFEやPKHJ等を用いることができる。

[0068] 本発明に用いられるフェノキシ樹脂(B)は、2価フェノール化合物とエピハロヒドリンとの縮合反応、あるいは2価フェノール化合物と2官能エポキシ樹脂との重付加反応から得ることができ、溶液中あるいは無溶媒下に従来公知の方法で得ることができる。

[0069] 本発明のメタクリル樹脂組成物に含有されるメタクリル樹脂(A)100質

量部に対するフェノキシ樹脂 (B) の含有量は、0.1 質量部以上 8 質量部以下であり、好ましくは 1 質量部以上 6 質量部以下である。フェノキシ樹脂 (B) の含有量が 0.1 質量部より小さいと、空気雰囲気下での耐熱分解性が低く、得られるフィルムの接着性に劣る。フェノキシ樹脂 (B) の含有量が 8 質量部より大きいと耐熱性が低下したり、位相差が大きくなったりしてしまう。

フェノキシ樹脂の含有量がこの範囲にあることで、接着性が高く、耐熱分解性が高く、得られるフィルムを延伸させてもフィルムの厚さ方向の位相差を小さくできるメタクリル樹脂組成物が得られる。このようなメタクリル樹脂組成物は成形時に熱分解が少ないため、溶融成形時の金型等の成形装置の汚れを抑制できる。例えば押出成形でフィルムを製造する際のロール汚れを抑制できる。

[0070] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂 (A) とフェノキシ樹脂 (B) とを合計したものを 80 質量%以上含み、好ましくは 90~100 質量%、より好ましくは 94~100 質量%、さらに好ましくは 96~100 質量%含む。

[0071] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、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いてもよい。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。

[0072] 本発明に用いられるメタクリル樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、他の重合体を含んでいてもよい。他の重合体としては、ポリカーボネート樹脂、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；アクリル系コアシェルゴム、アクリル系ブロック共重合体、シリコーンゴム；SEPS、SEBS、SISなどのスチレン系熱可塑性エラストマー；IR、EPR、EPDMなどのオレフィン系ゴムなどが挙げられる。かかる含有され得る他の重合体として透明性、耐熱性の観点からポリカーボネート樹脂が好ましい。これら重合体のメタクリル樹脂組成物中の含有量は20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

[0073] 本発明に用いても良いポリカーボネート樹脂(C)は、特に限定されない。ポリカーボネート樹脂(C)としては、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を挙げることができる。本発明においては、メタクリル樹脂(A)との相溶性、得られるフィルムの透明性が良いという観点から、芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。

[0074] ポリカーボネート樹脂(C)は、メタクリル樹脂(A)との相溶性、並びに得られるフィルムの透明性、表面平滑性などの観点から、300℃、1.2KgでのMVR値が、好ましくは1~10万 $\text{cm}^3/10$ 分、より好ましくは80~400 $\text{cm}^3/10$ 分、さらに好ましくは100~300 $\text{cm}^3/10$ 分、よりさらに好ましくは130~250 $\text{cm}^3/10$ 分、最も好ましくは150~230 $\text{cm}^3/10$ 分である。

[0075] また、本発明に用いられるポリカーボネート樹脂(C)は、メタクリル樹脂(A)との相溶性、並びに得られるフィルムの透明性、表面平滑性などの観点から、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て算出される重量平均分子量が、好ましくは5000~75000、より好ましくは13000~33000、さらに好ましくは14000~30000、よりさらに好ましくは15000~28000、最も好ましくは18000~27000である。なお、ポリカーボネート樹脂(C)のMVR値や重量平均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。

[0076] 本発明に用いられるポリカーボネート樹脂(C)のガラス転移温度は、好ましくは130℃以上、より好ましくは135℃以上、さらに好ましくは140℃以上である。該ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度の上限は、通常180℃である。ここで、ガラス転移温度は、JIS K 7121(昇温速度20℃/分)で測定される中間点ガラス転移温度である。

[0077] ポリカーボネート樹脂(C)の製造方法は、特に限定されない。例えば、ホスゲン法(界面重合法)及び溶融重合法(エステル交換法)など公知の方法を挙げることができる。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、溶融重合法で製造したポリカーボネート樹脂原料に、末端ヒドロキシ基量を調整するための処理を施して成るものであってもよい。

また、ポリマーボネート樹脂は、住化スタイロンポリカーボネート社、帝人社、三菱エンジニアリングプラスチックス社、バイエル、SABICなどから入手可能である。

[0078] 本発明の好ましい形態のメタクリル樹脂組成物は、メタクリル樹脂(A)100質量部に対する前記ポリカーボネート樹脂の含有量が0.1質量部以上8質量部以下、より好ましくは、0.5質量部以上5質量部以下である。この範囲にあることで、メタクリル樹脂(A)とフェノキシ樹脂(B)およびポリカーボネート樹脂(C)は完全に相溶するため、透明性が高く、表面平滑性の良好なフィルムが得られる。またこの範囲にあることで、得られる延伸フィルムの位相差を小さくすることができる。

[0079] 本発明のメタクリル樹脂組成物には、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、耐衝撃性改質剤、蛍光体などの添加剤を含有していてもよい。

[0080] 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。

[0081] 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*-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト(BASF社製;商品名:IRGAFOS 168)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。

[0082] 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*-*tert*-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IRGANOX 1010)、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-*tert*-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IRGANOX 1076)などが好ましい。

[0083] 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'-*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-*t*-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)などが好ましい。

[0084] 紫外線吸収剤は、紫外線を吸収する能力を有する化合物であり、主に光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有すると言われるものである。

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

紫外線吸収剤の含有量は、紫外線吸収剤のモル吸光係数や、吸収したい波長にも依存するが、一般的には0.01~10質量%、より好ましくは0.1~5質量%、さらに好ましくは0.2~2質量%である。含有量が多い場合、長期間の劣化は抑制されるが、成形時や使用時のブリードアウトが発生してしまう。少なすぎると所望の紫外線吸収が発現しない。

[0085] 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-(2*H*-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-(2*H*-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-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-*t*-オクチルフェノール](ADEKA社製;LA-31)、2

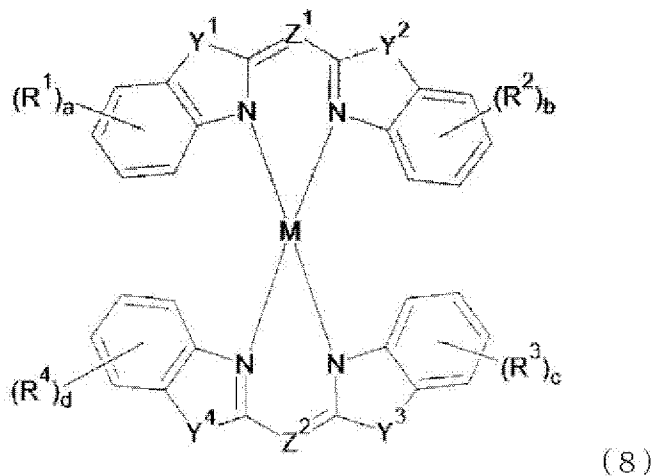
－（５－オクチルチオ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－６－tert－ブチル－４－メチルフェノールなどが好ましい。

[0086] また、波長３８０～４５０nmにおけるモル吸光係数の最大値 ϵ_{\max} が $1200\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 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；商品名サンデユボアV S U）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。

[0087] さらに３８０nm～４００nm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号公報等を開示される複素環構造の配位子を有する金属錯体（例えば、式（８）で表される構造の化合物など）を紫外線吸収剤として用いることが好ましい。

[0088] [化8]



〔式（８）中、Mは金属原子である。〕

Y¹、Y²、Y³およびY⁴はそれぞれ独立に炭素原子以外の二価基（酸素原子、硫黄原子、NH、NR⁵など）である。R⁵はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、ヘテロアラルキル基、アラルリル基などの置換基である。該置換基は、該置換基にさらに置換基を有してもよい。

Z¹およびZ²はそれぞれ独立に三価基（窒素原子、CH、CR⁶など）である。R⁶はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、ヘテロアラルキル基、アラルリル基などの置換基である。該置換基は、該置換基にさらに置換基を有してもよい。

R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、ハロゲノ基、アルキルスルホニル基、モノホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基、チオモルホリノスルホニル基、ピペラジノスルホニル基などの置換基である。該置換基は、該置換基にさらに置換基を有してもよい。a、b、cおよびdはそれぞれR¹、R²、R³およびR⁴の数を示し且つ1～4のいずれかの整数である。]

[0089] 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が挙げられる。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、本発明のフィルム100質量部に対して、好ましくは0.01質量部～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380nm～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。

[0090] 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やTINUVIN479)、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ができる。

[0091] 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1cm×1cm×3cm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。

$$[0092] \quad \epsilon_{\max} = [A_{\max} / (10 \times 10^{-3})] \times M_{UV}$$

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 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、 $2.5 / 1 \sim 3.5 / 1$ の範囲で使用するのが好ましく、 $2.8 / 1 \sim 3.2 / 1$ の範囲で使用するのがより好ましい。

[0096] 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、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 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 $5 \text{ dl} / \text{g}$ 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 $3 \sim 6 \text{ dl} / \text{g}$ であることが好ましい。

[0097] 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、アクリル系ブロック共重合体などが挙げられる。

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。

[0098] 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 (A)、フェノキシ樹脂 (B)

）やポリカーボネート樹脂（C）など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（A）、フェノキシ樹脂（B）やポリカーボネート樹脂（C）などに添加してもよいし、メタクリル樹脂組成物を調製する際に添加してもよい。本発明のメタクリル樹脂組成物に含有される添加剤の合計量は、得られる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）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。

[0099] 本発明のメタクリル樹脂組成物の調製方法は特に限定されない。例えば、フェノキシ樹脂（B）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）およびフェノキシ樹脂（B）を熔融混練する方法などを挙げることができる。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。熔融混練の際に、必要に応じて他の重合体や添加剤を混合してもよいし、メタクリル樹脂（A）を他の重合体および添加剤と混合した後にフェノキシ樹脂（B）と混合してもよいし、フェノキシ樹脂（B）を他の重合体および添加剤と混合した後にメタクリル樹脂（A）と混合してもよいし、その他の方法でもよい。混練は、例えば、ニーダールーダー、単軸または二軸押出機、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）およびフェノキシ樹脂（B）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。

[0100] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、透明性や耐熱性やフィルム化した際の厚さ方向の位相差が小さいという観点から、メタクリル樹脂（A）を好ましくは73～99質量%、より好ましくは80～97質量%、さらに好ましくは85～95質量%含む。

また、本発明のメタクリル樹脂組成物は、フィルム化した際の厚さ方向の位相差が小さいという観点から、フェノキシ樹脂（B）を好ましくは0.1～8質量%、より好ましくは1～6質量%含む。

また、本発明のメタクリル樹脂組成物にポリカーボネート樹脂 (C) を含む場合、得られるフィルムの厚さ方向の位相差を小さくする観点から、ポリカーボネート樹脂 (C) を好ましくは0.1~8質量%、より好ましくは0.5~5質量%含むである。

[0101] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、ガラス転移温度が、好ましくは120℃以上、より好ましくは123℃以上、さらに好ましくは124℃以上である。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130℃である。

[0102] 本発明のメタクリル樹脂組成物をGPCにて測定して決定されるMwは、好ましくは70000~200000、より好ましくは72000~160000、さらに好ましくは75000~120000である。メタクリル樹脂組成物をGPCにて測定して決定される分子量分布は、好ましくは1.2~2.5、より好ましくは1.3~2.0である。Mwや分子量分布がこの範囲にあると、メタクリル樹脂組成物の成形加工性が良好となり、耐衝撃性や靱性に優れた成形体を得易くなる。

[0103] 本発明のメタクリル樹脂組成物を230℃および3.8kg荷重の条件で測定して決定されるメルトフローレートは、好ましくは0.1~6g/10分、さらに好ましくは0.5~5g/10分、最も好ましくは1.0~3g/10分である。

[0104] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、3.2mm厚さのヘイズが、3.0%以下が好ましく、2.0%以下がより好ましく、1.5%以下がさらに好ましい。

[0105] 本発明のメタクリル樹脂組成物は、空気雰囲気下、290℃に加熱し30分経過したときの熱重量減少率が、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15%以下である。

[0106] 本発明の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。

[0107] 本発明のメタクリル樹脂組成物は公知の成形方法によって成形体とするこ

とができる。成形方法としては、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が挙げられる。

[0108] 成形体の一形態である本発明のフィルムは、その製法によって特に限定されない。本発明のフィルムは、例えば、前記メタクリル樹脂組成物を、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、ブロー成形法などの公知の方法にて製膜することによって得ることができる。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フィルムを得ることができる。押出機から吐出されるメタクリル樹脂組成物の温度は好ましくは160～270℃、より好ましくは220～260℃に設定する。

[0109] 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、前記メタクリル樹脂組成物を溶融状態で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2N/mm以上、より好ましくは10N/mm以上、さらにより好ましくは30N/mm以上である。

[0110] また、鏡面ロールまたは鏡面ベルトの表面温度は共に130℃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℃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前記メタクリル樹脂組成物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。

[0111] 本発明のフィルムは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、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 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。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。

[0112] 本発明のフィルムの厚さは、特に制限されないが、光学フィルムとして用いる場合、その厚さは、好ましくは $1\sim 300\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 50\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15\sim 40\mu\text{m}$ である。

[0113] 本発明のフィルムは、厚さ $40\mu\text{m}$ におけるヘイズが、好ましくは 0.2% 以下、より好ましくは 0.1% 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。

[0114] 本発明のフィルムは、波長 590nm の光に対する面内方向位相差 R_e が、フィルムの厚さ $40\mu\text{m}$ の時に、好ましくは 15nm 以下、より好ましくは 10nm 以下、さらに好ましくは 5nm 以下、特に好ましくは 3nm 以下、最も好ましくは 1nm 以下である。

本発明のフィルムは、波長 590nm の光に対する厚さ方向位相差 R_{th} が、フィルムの厚さ $40\mu\text{m}$ の時に、好ましくは -5nm 以上 5nm 以下、より好ましくは -4nm 以上 4nm 以下、さらに好ましくは -3nm 以上 3nm 以下、特に好ましくは -2nm 以上 2nm 以下、最も好ましくは -1nm 以上 1nm 以下である。

面内位相差および厚さ方向位相差がこのような範囲であれば、位相差が小さいため、位相差に起因する画像表示装置の表示特性への影響が顕著に抑制され得る。より具体的には、干渉ムラや3Dディスプレイ用液晶表示装置に用いる場合の3D像の歪みが顕著に抑制され得る。

なお、面内方向位相差 R_e および厚さ方向位相差 R_{th} は、それぞれ、以下の式で定義される値である。

$$R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_{th} = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$$

ここで、 n_x はフィルムの遅相軸方向の屈折率であり、 n_y はフィルムの進相軸方向の屈折率であり、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率であり、 d (nm) はフィルムの厚さである。遅相軸は、フィルム面内の屈折率が最大になる方向をいい、進相軸は、面内で遅相軸に垂直な方向をいう。

[0115] 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等を挙げることができる。機能層は片面だけに設けても良いし、両面に設けても良い。

[0116] 本発明のフィルムは、透明性が高く、耐熱性が高く、空気雰囲気下での耐熱分解性が高く、位相差が小さく、また薄くできるため、偏光子保護フィルム、位相差フィルム、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。特に本発明のフィルムは位相差が小さいため、偏光子保護フィルムに好適である。

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、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、ガスバリアフィルム基材用フィルムに使用することができる。

[0117] 本発明の偏光板は、本発明の偏光子保護フィルムを少なくとも1枚含むものである。好ましくは、ポリビニルアルコール系樹脂から形成される偏光子と本発明の偏光子保護フィルムが接着剤層を介して積層されてなるものである。

る。

[0118] 本発明の好ましい一実施形態に係る偏光板は、図1に示すように、偏光子11の一方の面に、接着剤層12、および本発明の偏光子保護フィルム14がこの順で積層され、偏光子11のもう一方の面に、接着剤層15、および光学フィルム16がこの順で積層されてなるものである（図1に相当）。接着剤層12と接する本発明の偏光子保護フィルム14の表面には易接着層13を設けても良いが（図2に相当）、本発明の偏光子保護フィルム14の場合、好適には易接着層13を設けずとも接着性を保持できる。易接着層13を設けた場合、接着剤層12と偏光子保護フィルム14の接着性がより良好となる点で好ましいが、生産性とコストの点では劣る。

[0119] 上記ポリビニルアルコール系樹脂から形成される偏光子は、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを二色性物質（代表的には、ヨウ素、二色性染料）で染色して一軸延伸することによって得られる。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、ポリビニルアルコール系樹脂を任意の適切な方法（例えば、樹脂を水または有機溶媒に溶解した溶液を流延成膜する流延法、キャスト法、押出法）にて製膜することによって得ることができる。該ポリビニルアルコール系樹脂は、重合度が、好ましくは100～5000、さらに好ましくは1400～4000である。また、偏光子に用いられるポリビニルアルコール系樹脂フィルムの厚さは、偏光板が用いられるLCDの目的や用途に応じて適宜設定され得るが、代表的には5～80 μ mである。

[0120] 本発明の偏光板に設けることができる接着剤層は光学的に透明であれば特に制限されない。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、UV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UV硬化型接着剤が好適である。

[0121] 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、エポキシ系等を例示できる。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。

[0122] また前記接着剤には、金属化合物フィラーを含有させることができる。金属化合物フィラーにより、接着剤層の流動性を制御することができ、膜厚を安定化して、良好な外観を有し、面内が均一で接着性のバラツキのない偏光板が得られる

[0123] 接着剤層の形成方法は特に制限されない。例えば、上記接着剤を対象物に塗布し、次いで加熱または乾燥することによって形成できる。接着剤の塗布は本発明の偏光子保護フィルムまたは光学フィルムに対して行ってもよいし、偏光子に対して行ってもよい。接着剤層を形成した後、偏光子保護フィルム若しくは光学フィルムと偏光子とを押し合わせることによって両者を積層することができる。積層においてはロールプレス機や平板プレス機などを用いることができる。加熱乾燥温度、乾燥時間は接着剤の種類に応じて適宜決定される。

接着剤層の厚さは、乾燥状態において、好ましくは0.01～10 μm 、さらに好ましくは0.03～5 μm である。

[0124] 本発明の偏光板に施すことができる易接着処理は、偏光子保護フィルムと偏光子とが接する面の接着性を向上させるものである。易接着処理としては

、コロナ処理、プラズマ処理、低圧UV処理等の表面処理が挙げられる。

[0125] また、易接着層を設けることも可能である。易接着層としては、としては、例えば、反応性官能基を有するシリコン層が挙げられる。反応性官能基を有するシリコン層の材料は、特に制限されないが、例えば、イソシアネート基含有のアルコキシシラノール類、アミノ基含有アルコキシシラノール類、メルカプト基含有アルコキシシラノール類、カルボキシ含有アルコキシシラノール類、エポキシ基含有アルコキシシラノール類、ビニル型不飽和基含有アルコキシシラノール類、ハロゲン基含有アルコキシシラノール類、イソシアネート基含有アルコキシシラノール類が挙げられる。これらのうち、アミノ系シラノールが好ましい。シラノールを効率よく反応させるためのチタン系触媒や錫系触媒を上記シラノールに添加することにより、接着力を強固にすることができる。また上記反応性官能基を有するシリコンに他の添加剤を加えてもよい。他の添加剤としては、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペン-フェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂などの粘着付与剤；紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤などの安定剤等を挙げることができる。また、易接着層として、セルロースアセテートブチレート樹脂をケン化させたものからなる層も挙げられる。

[0126] 上記易接着層は公知の技術により塗工、乾燥して形成される。易接着層の厚さは、乾燥状態において、好ましくは1～100nm、さらに好ましくは10～50nmである。塗工の際、易接着層形成用薬液を溶剤で希釈してもよい。希釈溶剤は特に制限されないが、アルコール類が挙げられる。希釈濃度は特に制限されないが、好ましくは1～5重量%、より好ましくは1～3重量%である。

[0127] 光学フィルム16は本発明の偏光子保護フィルムであってもよいし、別の任意の適切な光学フィルムであってもよい。用いられる光学フィルムは、特に制限されず、例えば、セルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、メタクリル樹脂等からなるフィルムが挙げられる。

[0128] セルロース樹脂は、セルロースと脂肪酸のエステルである。このようセル

ロースエステル系樹脂の具体例としては、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルローストリプロピオネート、セルロースジプロピオネート等が挙げられる。これらのなかでも、セルローストリアセテートが特に好ましい。セルローストリアセテートは多くの製品が市販されており、入手容易性やコストの点でも有利である。セルローストリアセテートの市販品の例としては、富士フィルム社製の商品名「UV-50」、「UV-80」、「SH-80」、「TD-80U」、「TD-TAC」、「UZ-TAC」や、コニカミノルタ社製の「KCシリーズ」等が挙げられる。

[0129] 環状ポリオレフィン樹脂は、環状オレフィンを重合単位として重合される樹脂の総称であり、例えば、特開平1-240517号公報、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報等に記載されている樹脂が挙げられる。具体例としては、環状オレフィンの開環（共）重合体、環状オレフィンの付加重合体、環状オレフィンとエチレン、プロピレン等の α -オレフィンとその共重合体（代表的にはランダム共重合体）、および、これらを不飽和カルボン酸やその誘導体で変性したグラフト重合体、ならびに、それらの水素化物などが挙げられる。環状オレフィンの具体例としては、ノルボルネン系モノマーが挙げられる。

[0130] 環状ポリオレフィン樹脂としては、種々の製品が市販されている。具体例としては、日本ゼオン株式会社製の商品名「ゼオネックス」、「ゼオノア」、JSR株式会社製の商品名「アートン」、ポリプラスチックス株式会社製の商品名「トーパス」、三井化学株式会社製の商品名「APEL」が挙げられる。

[0131] 本発明のフィルムを除く光学フィルム16を構成するメタクリル樹脂としては、本発明の効果を損なわない範囲内で、任意の適切なメタクリル樹脂を採用し得る。例えば、ポリメタクリル酸メチルなどのポリメタクリル酸エステル、メタクリル酸メチルー（メタ）アクリル酸共重合、メタクリル酸メチルー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸メチルーアクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸メチルース

チレン共重合体（MS樹脂など）、脂環族炭化水素基を有する重合体（例えば、メタクリル酸メチル-メタクリル酸シクロヘキシル共重合体、メタクリル酸メチル-（メタ）アクリル酸ノルボルニル共重合体など）が挙げられる。

[0132] 本発明のフィルムを除く光学フィルム16を構成するメタクリル樹脂の具体例として、例えば、三菱レイヨン株式会社製のアクリペットVHやアクリペットVRL20A、特開2013-033237やWO2013/005634号公報に記載のメタクリル酸メチルとマレイミド系単量体を共重合したアクリル樹脂、WO2005/108438号公報に記載の分子内に環構造を有するアクリル樹脂、特開2009-197151号公報に記載の分子内に環構造を有するメタクリル樹脂、分子内架橋や分子内環化反応により得られる高ガラス転移温度（T_g）メタクリル樹脂が挙げられる。

[0133] 本発明のフィルムを除く光学フィルム16を構成するメタクリル樹脂として、ラクトン環構造を有するメタクリル樹脂を用いることもできる。高い耐熱性、高い透明性、二軸延伸することにより高い機械的強度を有するからである。

[0134] ラクトン環構造を有するメタクリル樹脂としては、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、ラクトン環構造を有するメタクリル樹脂が挙げられる。

[0135] 本発明の偏光板は、画像表示装置に使用することができる。画像表示装置の具体例としては、エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイ、プラズマディスプレイ（PD）、電界放出ディスプレイ（FED：Field Emission Display）のような自発光型表示装置、液晶表示装置が挙げられる。液晶表示装置は、液晶セルと、当該液晶セルの少なくとも片側に配置された上記偏光板とを有する。

この際、本発明の偏光子保護フィルムは、上記偏光板の少なくとも液晶セ

ル側に設けられることが好ましい。

実施例

[0136] 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。

[0137] (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 (df=0.4 μ m、0.25mm I.D. \times 60m) を繋ぎ、インジェクション温度を180°Cに、検出器温度を180°Cに、カラム温度を60°C (5分間保持) から昇温速度10°C/分で200°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。

[0138] (重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、分子量分布)

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およびポリカーボネート樹脂のMw、フェノキシ樹脂のMnおよび各樹脂の分子量分布は、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。

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SuperHZ4000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：0.35ml/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

[0139] (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¹H-NMRスペクトルを、核磁気共鳴装置 (Bruker社製 ULTRA SHIELD 400 PLUS) 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) × 100にて算出した。

[0140] (ガラス転移温度 T_g)

メタクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂およびメタクリル樹脂組成物を、JIS K7121に準拠して、示差走査熱量測定装置 (島津製作所製、DSC-50 (品番)) を用いて、230℃まで1回目の昇温をし、次いで室温まで冷却し、その後、室温から230℃までを10℃/分で2回目の昇温をさせる条件にてDSC曲線を測定した。2回目の昇温時に測定されるDSC曲線から求められる中間点ガラス転移温度を本発明におけるガラス転移温度とした。

[0141] (熱重量減少率)

メタクリル樹脂組成物を、熱重量測定装置 (島津製作所製、TGA-50) を用いて、空気雰囲気下、290℃に加熱し30分経過した時点での熱重量減少率を測定し、耐熱分解性を評価した。

[0142] (メルトボリュームフローレート (MVR))

ポリカーボネート樹脂を、JIS K7210に準拠して、300℃、1.2 kg 荷重、10分間の条件で測定した。

[0143] (未延伸フィルムの強度)

各実施例および比較例で得られた未延伸フィルムの両端を手で持って、軽く張力をかけた際の状態を評価した。

A：フィルムに変化はなく、得られたままの状態を保持できた。

B：フィルムがもろく、ひび割れてしまった。

[0144] (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、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。

[0145] (加熱収縮率)

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試験片を切り出し、その表面に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プン内で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。

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

[0146] (全光線透過率)

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試験片を切り出し、その全光線透過率をJIS K7361-1に準じて、ヘイズメータ (村上色彩研究所製、HM-150) を用いて測定した。またメタクリル樹脂組成物の評価は、3.2mm厚の成形体を熱プレスにて成形し、同様にして全光線透過率を測定した。

[0147] (ヘイズ)

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試験片を切り出し、そのヘイズをJISK7136に準拠して、ヘイズメータ (村上色彩研究所製、HM-150) を用いて測定した。またメタクリル樹脂組成物の評価は、3.2mm厚の成形体を熱プレスにて成形し、同様にしてヘイズを測定した。

[0148] (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40mm×40mm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KOBRA-WR)を用いて、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ において、波長 590nm 、 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、厚さ方向位相差 $R_{th} = ((n_x + n_y) / 2 - n_z) \times d$ を計算した。試験片の厚さ d (nm)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 KPR-20)で測定した。

[0149] (面内位相差 (R_e))

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 $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ 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 KOBRA-WR)を用いて、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ において、面内位相差 R_e を測定した。

[0150] (延伸性)

各実施例および比較例で得られた未延伸フィルムを二軸延伸する際、以下の基準で延伸性を評価した。

A: 割れやクラックのないフィルムを10サンプル中、5サンプル以上取得できたもの。

B: 割れやクラックのないフィルムを10サンプル中、4サンプル以下しか取得できなかったもの。

[0151] (接着性)

各実施例および比較例で得られた偏光板の、偏光子保護フィルムと接着剤層との接着性を、以下の基準で評価した。この基準において、接着剤層が材料破壊した場合、偏光子保護フィルムと接着剤層との接着性が良いことを示す。

作製した偏光板の偏光子保護フィルムと偏光子をオートグラフで 250mm ／分の速度で引っ張り、 90° 度剥離試験を実施した。この時、以下の基準で判断をした。

A: 接着剤層が材料破壊したフィルムが10サンプル中、5サンプル以上であった。

B：接着剤層が材料破壊したフィルムが10サンプル中、4サンプル以下しか取得できなかった。

[0152] (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質量%、n-ヘキサン5質量%)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℃にて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、該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割合が100質量%であるメタクリル樹脂〔PMMA1〕を得た。

[0153] (製造例2)

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550gを30分かけて滴下した。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〔PMMA2〕を得た。

[0154]（製造例3）

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0.225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。

[0155] 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 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含有量が 100 質量% であるメタクリル樹脂 [PMMA3] を得た。

[0156] (製造例 4)

メタクリル樹脂 [PMMA2] 57 質量部およびメタクリル樹脂 [PMMA3] 43 質量部を混ぜ合わせ、二軸押出機 ((株) テクノベル製、商品名: KZW20TW-45MG-NH-600) で 250℃ にて混練押出してメタクリル樹脂 [PMMA4] を製造した。

[0157] スミペックスMHF (住友化学社製) をメタクリル樹脂 [PMMA5] とした。

[0158] LG PMMA IH830HR (LGMA社製) のポリ (N-シクロヘキシルマレイミド-co-メチルメタクリレート) をメタクリル樹脂 [PMMA6] とした。

[0159] 上記 [PMMA1] ~ [PMMA6] の物性を表 1 に示す。

[0160] [表1]

メタクリル樹脂	PMMA1	PMMA2	PMMA3	PMMA4	PMMA5	PMMA6
MMAユニット [wt%]	100	100	100	100	98.7	93.5
重量平均分子量 [g/mol]	96100	81400	103600	88,600	86600	97,000
分子量分布	1.07	1.08	1.81	1.32	1.78	2.11
rr [%]	83	73	52	62	46	57
ガラス転移温度 [°C]	133	131	120	126	116	125

[0161] 使用したフェノキシ樹脂を以下に記載し、物性を表 2 に示した。

Phenoxy1 : 新日鉄住金化学社製、YP-50S (品番)

Phenoxy2 : 新日鉄住金化学社製、YP-50 (品番)

Phenoxy3 : InChem社製、PKFE (品番)

[0162]

[表2]

フェノキシ樹脂	Phenoxy1	Phenoxy2	Phenoxy3
数平均分子量 [g/mol]	22,000	19,600	16,000
分子量分布	2.5	4.64	3.75
ガラス転移温度 [°C]	95.6	95.6	98

[0163] 使用したポリカーボネート樹脂を以下に記載し、物性を表3に示した。

PC1：住化スタイロンポリカーボネート社製、カリバー 301-40 (品番)、MVR (300°C、1.2Kg) = 40 cm³/10分

PC2：三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ユーピロンHL-4000 (品番)；MVR (300°C、1.2Kg) = 60 cm³/10分

PC3：住化スタイロンポリカーボネート社製、SD POLYCA TR-2001 (品番)、MVR (300°C、1.2Kg) = 200 cm³/10分

PC4：住化スタイロンポリカーボネート社製、SD POLYCA SD-2201W (品番)、MVR (300°C、1.2Kg) = 115 cm³/10分

[0164] [表3]

ポリカーボネート樹脂	PC1	PC2	PC3	PC4
MVR	40	60	200	115
重量平均分子量 [g/mol]	33300	28100	22100	27200
分子量分布	1.91	1.91	1.81	1.9
粘度平均分子量	16,200	15,100	11,400	13,000
ガラス転移温度 [°C]	148	145	141	144

[0165] 使用した高分子加工助剤を以下に記載した。なお、ここでMMAはメタクリル酸メチルに由来する構造単位を意味し、BAはアクリル酸ブチルに由来する構造単位を意味する。

B1：株式会社三菱レイヨン社製メタブレンP550A (平均重合度：7734、MMA88質量%/BA12質量%)

B 2 : 株式会社クレハ社製パラロイドK 1 2 5 P (平均重合度 : 1 9 8 7 4、MMA 7 9 質量% / B A 2 1 質量%)

[0166] 紫外線吸収剤として、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; L A - F 7 0)を使用した。

[0167] <実施例1>

メタクリル樹脂 [PMMA4] 1 0 0 質量部、フェノキシ樹脂 [Phenoxy1] 2. 8 質量部、ポリカーボネート樹脂 [PC1] 1 質量部及び加工助剤 [B1] 2. 1 質量部を混ぜ合わせ、二軸押出機((株)テクノベル製、商品名: K Z W 2 0 T W - 4 5 M G - N H - 6 0 0)で250℃にて混練押出してメタクリル樹脂組成物 [1] を製造した。得られたメタクリル樹脂組成物 [1] を熱プレス成形して50mm×50mm×3. 2mmの板状成形体を成形し、全光線透過率、ヘイズおよびガラス転移温度を測定した。また、メタクリル樹脂組成物 [1] の熱重量減少率を測定した。メタクリル樹脂組成物 [1] の物性を表4に示す。

[0168] メタクリル樹脂組成物 [1] 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、メタクリル樹脂組成物 [1] 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110mm、厚さ160μmの未延伸フィルムを得た。製造された未延伸フィルムについての表面平滑性と強度の評価結果を表4に示す。

[0169] 前記の手法にて得られた未延伸フィルムを、100mm×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+10℃の延伸温度、一方向1000%/分の延伸速度、一方向2倍の延伸倍率で逐次二軸延伸し(面積比で4倍)、10秒保持し、次いで室温下に取り出すことで急冷して、厚さ40μm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表面平滑性、加熱収縮率、全光線透過率、ヘイズ、延伸性および位相差(Re、Rth)の測定結果を表4に示す。

[0170] <実施例2～10、比較例1～9>

表4及び表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組成物〔2〕～〔19〕を製造し、測定を行った。メタクリル樹脂組成物〔2〕～〔19〕の物性を表4及び5に示す。

メタクリル樹脂組成物〔1〕の代わりにメタクリル樹脂組成物〔2〕～〔19〕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二軸延伸フィルムを得た。評価結果を表4及び表5に示す。

[0171] <接着性評価に用いる偏光子及び接着剤の製造>

平均重合度2400、ケン化度99.9モル%、厚さ75 μ mのポリビニルアルコールフィルムを、30 $^{\circ}$ Cの温水中に60秒間浸漬して膨潤させた。次いで、0.3重量%（重量比：ヨウ素／ヨウ化カリウム＝0.5／8）の30 $^{\circ}$ Cのヨウ素溶液中で1分間染色しながら、3.5倍まで延伸した。その後、65 $^{\circ}$ Cの4重量%のホウ酸水溶液中に0.5分間浸漬しながら総合延伸倍率が6倍まで延伸した。延伸後、70 $^{\circ}$ Cのオーブンで3分間乾燥を行い、厚さ22 μ mの偏光子を得た。

[0172] N-ヒドロキシエチルアクリルアミド（興人社製）38.3質量部、トリプロピレングリコールジアクリレート（商品名：アロニックスM-220、東亜合成社製）19.1質量部、アクリロイルモルホリン（興人社製）38.3部、および光重合開始剤（商品名：KAYACURE DETX-S、ジエチルチオキサントン、日本化薬社製）1.4質量部を混合して50 $^{\circ}$ Cで1時間攪拌して活性エネルギー線硬化型接着剤を得た。

[0173] 実施例、比較例で得られた二軸延伸フィルム（以下、フィルムaという。）にコロナ放電処理を施した。前記活性エネルギー線硬化型接着剤を、フィルムaのコロナ処理面に、乾燥後の厚さが500nmとなるように塗布して、接着剤層を形成させた。

接着強さを評価するため、偏光子の片面に、接着剤層を偏光子側に向けて、前記フィルムaを、小型ラミネーターを用いて重ね合わせた。両面からIRヒーターを用いて50 $^{\circ}$ Cに加熱し、積算照射量1000mJ/cm²の紫外

線を両面に照射して、活性エネルギー線硬化型接着剤を硬化させ、偏光子の片面にフィルム a を積層してなる偏光板を得た。

得られた偏光板を 100 mm × 10 mm に切り出し、オートグラフを用いて接着性の評価を行った。結果を表 4 及び表 5 に示す。

[0174] [表4]

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
メタクリル樹脂組成物	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
PMMA1 [質量部]									100	
PMMA2 [質量部]								100		
PMMA3 [質量部]										
PMMA4 [質量部]	100	100	100	100	100	100	100			100
PMMA5 [質量部]										
PMMA6 [質量部]										
Phenoxy1 [質量部]	2.8	1.9	2.8	1.5	4.2	4.2		4.2	4.2	1.3
Phenoxy2 [質量部]							4.2			
Phenoxy3 [質量部]										
PC1 [質量部]	1.0	1.6	1.0	1.0	1.1					
PC2 [質量部]										
PC3 [質量部]										
PC4 [質量部]										
加工助剤B1 [質量部]	2.1			2.1	2.1					2.1
加工助剤B2 [質量部]										
紫外線吸収剤 [質量部]	0.1			0.1	0.1					0.9
メタクリル樹脂組成物評価結果										
全光線透過率 [%]	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
ヘイズ [%]	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
熱重量減少率 [%]	10	13	10	15	6	6	6	6	6	15
ガラス転移温度 [°C]	124	125	124	124	123	123	123	128	130	123
未延伸フィルム評価結果										
強度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
表面平滑性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
二軸延伸フィルム評価結果										
延伸フィルムの膜厚 [μm]	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
表面平滑性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A
加熱収縮率 [%]	1.0	0.9	1.1	1.1	1.5	1.6	1.7	0.8	0.6	1.2
Rth [nm]	0.4	0.6	0.4	-5.5	6.6	4.2	4.2	4.4	4.4	-12.0
Re [nm]	0.2	0.2	0.2	0.4	0.5	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4
全光線透過率 [%]	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92
ヘイズ [%]	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
延伸性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A
延伸温度	T _g +10	T _g +10	T _g +10	T _g +10	T _g +10	T _g +10	T _g +10	T _g +10	T _g +10	T _g +10
接着性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0175]

[表5]

	比較例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
メタクリル樹脂組成物	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]
PMMA1 [質量部]									
PMMA2 [質量部]			100						
PMMA3 [質量部]				100	100				
PMMA4 [質量部]	100	100				100			
PMMA5 [質量部]							100		
PMMA6 [質量部]								100	100
Phenoxy1 [質量部]	33.3	100			4.2				
Phenoxy2 [質量部]									
Phenoxy3 [質量部]								2	5
PC1 [質量部]									
PC2 [質量部]									
PC3 [質量部]						2.8			
PC4 [質量部]							3.1		
加工助剤B1 [質量部]									
加工助剤B2 [質量部]				2		2			
紫外線吸収剤 [質量部]									
メタクリル樹脂組成物評価結果									
全光線透過率 [%]	91	90	92	92	92	92	92	92	92
ヘイズ [%]	0.4	1.5	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3
熱重量減少率 [%]	4	2	71	57	5	65	61	14	5
ガラス転移温度 [°C]	118	106	131	120	116	125	116	124	122
未延伸フィルム評価結果									
強度	A	A	A	A	A	A	A	B	B
表面平滑性	A	A	B	A	A	A	A	B	B
二軸延伸フィルム評価結果									
延伸フィルムの膜厚 [μm]	40	40	40	40	40	40	40	40	40
表面平滑性	A	A	B	A	A	A	A	B	B
加熱収縮率 [%]	3.5	7.0	0.4	2.8	4.0	0.9	4.1	1.0	2.2
Rth [nm]	136.0	284.2	-15.8	-15.4	4.4	0.9	4.3	-10.2	5.6
Re [nm]	4.0	4.4	0.7	-0.6	0.5	2.3	0.3	-1.0	0.4
全光線透過率 [%]	91	90	92	92	92	92	92	92	92
ヘイズ [%]	0.2	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
延伸性	A	A	B	B	A	A	B	B	B
延伸温度	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10	Tg+10
接着性	A	A	B	B	A	B	B	A	A

[0176] 実施例および比較例から、三連子表示のシンジオタクティシティ ($r r$) が58%以上であるメタクリル樹脂と、フェノキシ樹脂とを用いているため、得られるメタクリル樹脂組成物やフィルムの透明性が高く、接着性が良好かつ厚さ方向の位相差が小さいことがわかる。

また、三連子表示のシンジオタクティシティ ($r r$) が58%以上でありかつ72%以下であり、重量平均分子量が60000~200000であり、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92質量%以上であるメタクリル樹脂を含有することで、耐熱性が高く、収縮し難いだけでなく、フィルムの延伸性が良好となることがわかる。

また本発明のフィルムは延伸性が良いため、延伸することで40 μ m以下のより薄いフィルムを得ることができる。また、偏光板とした際に、接着性がよいため、剥離しにくく耐久性の高い偏光板の作製に適している。

[0177] この出願は、2014年11月14日に提出された日本出願特願2014-231756を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

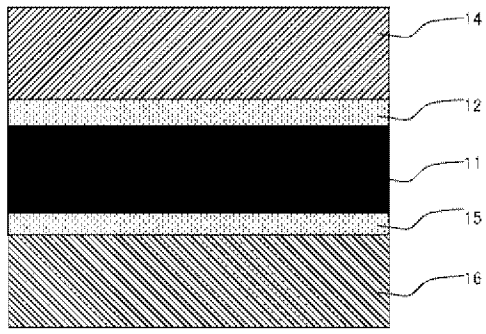
- [0178] 1 1 偏光子
1 2 接着剤層
1 3 易接着剤層
1 4 偏光子保護フィルム
1 5 接着剤層
1 6 光学フィルム

請求の範囲

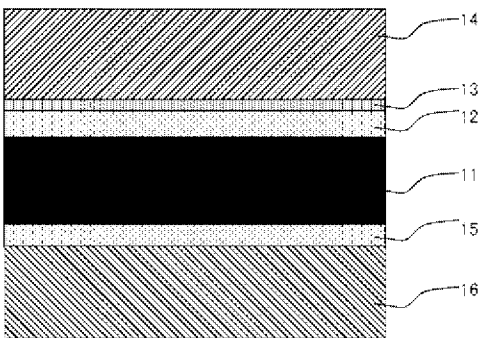
- [請求項1] シンジオタクティシティ（ $r r$ ）が58%以上のメタクリル樹脂と、フェノキシ樹脂を含むメタクリル樹脂組成物であって、
前記メタクリル樹脂100質量部に対する前記フェノキシ樹脂の含有量が0.1質量部以上8質量部以下であって、前記メタクリル樹脂と前記フェノキシ樹脂とを合計したものを80質量%以上含むメタクリル樹脂組成物。
- [請求項2] ラクトン環単位、無水マレイン酸単位、無水グルタル酸単位、グルタリミド単位、N-置換マレイミド単位、およびテトラヒドロピラン環構造単位からなる群より選ばれる少なくともひとつの構造単位の前記メタクリル樹脂における含有量が、0.1質量%以下である請求項1に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項3] 前記メタクリル樹脂が、60000～200000の重量平均分子量を有し、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92質量%以上である請求項1または2に記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項4] さらにポリカーボネート樹脂を含むメタクリル樹脂組成物であって、前記メタクリル樹脂100質量部に対する前記ポリカーボネート樹脂の含有量が0.1質量部以上8質量部以下である請求項1～3のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項5] 前記メタクリル樹脂のメタクリル酸メチル由来の構造単位の含有量が99質量%以上である請求項1～4のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項6] 前記フェノキシ樹脂の数平均分子量が、10000～50000である請求項1～5のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。
- [請求項7] 前記ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量が15000～28000である、請求項4～6のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物。

- [請求項8] 請求項1～7のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなる成形体。
- [請求項9] 請求項1～7のいずれかひとつに記載のメタクリル樹脂組成物からなるフィルム。
- [請求項10] 厚さが10～50 μ mである、請求項9に記載のフィルム。
- [請求項11] 面積比で1.5～8倍に一軸延伸または二軸延伸された請求項9または10のフィルム。
- [請求項12] 請求項9～11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または位相差フィルム。
- [請求項13] 請求項12に記載の偏光子保護フィルムまたは位相差フィルムが少なくとも1枚積層された偏光板。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/081739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L33/10(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L69/00(2006.01)i, C08L71/10(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)
C08L33/10, C08J5/18, C08L69/00, C08L71/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Kodama, M. & Kuramoto, K., Effect of the stereoregularity of poly(methyl methacrylate) on interaction and boundary phase structure between poly(methylmethacrylate)/poly(hydroxypropyl ether of bisphenol A) blend and polyamide substrate, Polymer Journal, 1990, Vol.22, No.1, pp.21-30	1-13
A	Alberdi, M. et al., Influence of the blending method and poly(methyl methacrylate) tacticity in its miscibility with poly(hydroxy ether of bisphenol A, phenoxy), Polymer Journal, 1994, Vol.26, No.9, pp.1037-1046	1-13

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 08 February 2016 (08.02.16)	Date of mailing of the international search report 16 February 2016 (16.02.16)
--	---

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/JP2015/081739

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hsu, W.P. & Yeh, C.F., Miscible blends of stereoregular poly(methyl methacrylate) and poly(hydroxy ether of bisphenol A), Polymer Journal, 2000, Vol.32, No.2, pp.127-132	1-13
A	JP 2011-509435 A (LG Chem, Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), & JP 5220129 B & US 2009/0197020 A1 & US 2009/0292074 A1 & WO 2009/088240 A2 & EP 2233514 A2 & KR 10-2009-0076754 A & KR 10-2009-0076834 A & KR 10-2009-0076835 A & CN 101918479 A & CN 101932636 A & TW 200936675 A & TW 200948869 A	1-13
A	JP 2001-026706 A (Techno Polymer Co., Ltd.), 30 January 2001 (30.01.2001), (Family: none)	1-13
P,X	WO 2015/162926 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 29 October 2015 (29.10.2015), claims; paragraphs [0030], [0052], [0054], [0078], [0080], [0084]; examples (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/10(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L69/00(2006.01)i, C08L71/10(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. C08L33/10, C08J5/18, C08L69/00, C08L71/10

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Kodama, M. & Kuramoto, K., Effect of the stereoregularity of poly(methyl methacrylate) on interaction and boundary phase structure between poly(methylmethacrylate)/poly(hydroxypropyl ether of bisphenol A) blend and polyamide substrate, Polymer Journal, 1990, Vol.22, No.1, pp.21-30	1-13
A	Alberdi, M. et al., Influence of the blending method and poly(methyl methacrylate) tacticity in its miscibility with poly(hydroxy ether of bisphenol A, phenoxy), Polymer Journal,	1-13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.02.2016

国際調査報告の発送日

16.02.2016

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)

新留 豊

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9639

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
	1994, Vol. 26, No. 9, pp. 1037-1046	
A	Hsu, W.P. & Yeh, C.F., Miscible blends of stereoregular poly(methyl methacrylate) and poly(hydroxy ether of bisphenol A), Polymer Journal, 2000, Vol. 32, No. 2, pp. 127-132	1-13
A	JP 2011-509435 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2011. 03. 24, & JP 5220129 B & US 2009/0197020 A1 & US 2009/0292074 A1 & WO 2009/088240 A2 & EP 2233514 A2 & KR 10-2009-0076754 A & KR 10-2009-0076834 A & KR 10-2009-0076835 A & CN 101918479 A & CN 101932636 A & TW 200936675 A & TW 200948869 A	1-13
A	JP 2001-026706 A (テクノポリマー株式会社) 2001. 01. 30, (ファミリーなし)	1-13
PX	WO 2015/162926 A1 (株式会社クラレ) 2015. 10. 29, 特許請求の範囲, 段落 0030, 0052, 0054, 0078, 0080, 0084, 実施例 (ファミリーなし)	1-13