(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
2022年6月16日(16.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/124402 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 33/12 (2006.01) *C08K 5/42* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 51/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/045605

(22) 国際出願日： 2021年12月10日(10.12.2021)

(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 2020-206288 2020年12月11日(11.12.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (**KANEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目３番１８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 北山 史延 (**KITAYAMA, Fuminobu**). 上村 拓也 (**KAMIMURA, Takuya**). 山田 浩嗣 (**YAMADA, Hirotsugu**).

(74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所 (**ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS**); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通７丁目１番１号 日本生命三宮駅前ビル５階 Hyogo (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/124402 A1

(54) **Title:** ACRYLIC RESIN COMPOSITION AND RESIN FILM

(54) 発明の名称： アクリル系樹脂組成物、及び樹脂フィルム

(57) **Abstract:** An acrylic resin composition for use in producing films by a solution casting method, the composition comprising an acrylic polymer comprising, as constituent units, 30-100 wt% methyl methacrylate units and 0-70 wt% units of a monomer copolymerizable therewith and an ionic emulsifier, the content of the ionic emulsifier being 0.1-10 parts by weight per 100 parts by weight of the acrylic polymer.

(57) 要約：メタクリル酸メチル単位３０～１００重量%、及び、これと共重合可能な他の単量体単位０～７０重量%を構成単位とするアクリル系重合体と、イオン系乳化剤とを含み、前記イオン系乳化剤の含有量が前記アクリル系重合体１００重量部に対して０．１重量部～１０重量部である、溶液流延法によるフィルム製造用アクリル系樹脂組成物。

明　細　書

発明の名称 ： アクリル系樹脂組成物、及び樹脂フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、溶液流延法でフィルムを製造するために使用されるアクリル系樹脂組成物、及び、該組成物を用いて溶液流延法で製造した樹脂フィルムに関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイの偏光子保護フィルムに使用されるＴＡＣ（トリアセチルセルロース）は、近年、画面の大型化、高精細化に伴い、高い透湿性、吸水性が原因で、輸送中にパネルが反り、画質低下を引き起こす課題が顕在化している。

[0003] アクリル系樹脂フィルムは、優れた光学特性を有し、低透湿、低吸水性であることから、ＴＡＣフィルムの代替フィルムとして、注目を集めてきている。

特許文献１には、アクリル樹脂を溶液流延法でフィルム製造する際、乾燥工程での残留溶媒量や温度等の条件を最適化することによって、得られるフィルムの白化や、フィルムに発生する気泡を抑制する技術が開示されている。

[0004] また、特許文献２には、特定の構造を有する懸濁重合分散剤の存在下で懸濁重合することにより得たアクリル系重合体を溶液流延法で用いることによって、光学物性や寸法安定性、接着性に優れるフィルムが得られるとの開示がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１４－１７７０８９号公報

特許文献2：特表２０１９－５３３２０３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献１の技術では、溶媒残留量や温度条件など複雑な製造条件を制御しなければならず、特許文献２の技術では、特殊な構造を有する懸濁重合分散剤を使用する必要があり改善の余地があった。また、前述したフィルムに発生する気泡の問題に加えて、溶液流延法で用いるアクリル系樹脂組成物の組成によっては、溶液流延法におけるドープの透明性が悪化する課題があることが判明した。

[0007] 本発明は、上記現状に鑑み、溶液流延法でフィルムを製造するために使用されるアクリル系樹脂組成物であって、該組成物を含むドープの透明性が改善されると共に、溶液流延法で製造したアクリル系樹脂フィルム表面の発泡痕を抑制可能な、アクリル系樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は鋭意検討を重ねた結果、アクリル系樹脂組成物に含有される主ポリマー以外の成分（いわゆる主ポリマー製造の際の副原料や、夾雑物と呼称される成分）に着目し、その種類と含有量を制御することで、このアクリル系樹脂組成物を含むドープの透明性が改善されると共に、溶液流延法で製造したアクリル系樹脂フィルム表面に製膜乾燥時の発泡痕が生じにくいことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明は、メタクリル酸メチル単位３０～１００重量%、及び、これと共重合可能な他の単量体単位０～７０重量%を構成単位とするアクリル系重合体と、イオン系乳化剤とを含み、前記イオン系乳化剤の含有量が前記アクリル系重合体１００重量部に対して０．１重量部～１０重量部である、溶液流延法によるフィルム製造用アクリル系樹脂組成物に関する。

好ましくは、前記イオン系乳化剤が，スルホン酸塩である。

好ましくは、前記スルホン酸塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、及び、カリウム塩からなる群より選択される少なくとも１種を含む。

好ましくは、前記スルホン酸塩が、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスル

ホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩－ホルムアルデヒド縮合物、アルキルナフタレンスルホン酸塩、及び、Ｎ－メチル－Ｎ－アシルタウリン塩からなる群より選択される少なくとも１種を含む。

好ましくは、前記共重合可能な他の単量体単位が、エステル部位の炭素数が１～２０である（メタ）アクリル酸エステル単位（ただし、メタクリル酸メチルを除く）、及び／又は、マレイミド単位を含む。

好ましくは、前記共重合可能な他の単量体単位の含有量が、前記アクリル系重合体の構成単位全量のうち０．１重量％～５０重量％である。

前記アクリル系樹脂組成物は、前記アクリル系重合体１００重量部に対して、コア・シェル構造を有するグラフト共重合体１重量部～５０重量部をさらに含んでもよい。

好ましくは、前記アクリル系重合体の重量平均分子量が５０万以上である。

好ましくは、塩化メチレン９５重量％とメタノール５重量％の混合溶媒中に、前記アクリル系樹脂組成物を５重量％濃度で含む溶液ドープのヘイズが、５％以下である。

また本発明は、前記アクリル系樹脂組成物を溶液流延法で成形してなる樹脂フィルムにも関する。

好ましくは、前記樹脂フィルムのヘイズが２％以下である。

好ましくは、前記樹脂フィルムが、他基材表面への積層保護用フィルムである。

好ましくは、前記樹脂フィルムが、偏光子保護フィルムである。

さらに本発明は、偏光子と、前記樹脂フィルムを積層してなる偏光板にも関し、また、前記偏光板を含む、ディスプレイ装置にも関する。

また、本発明は、前記アクリル系樹脂組成物を製造する方法であって、イオン系乳化剤の存在下で乳化重合又は懸濁重合を実施し、前記アクリル系重合体と水を含む混合液を得る工程、及び前記混合液に対して、洗浄操作を実施することなく、乾燥操作を実施する工程、を含む、製造方法にも関する。

さらにまた、本発明は、前記アクリル系樹脂組成物と溶媒を含むドープを溶液流延法でフィルム成形する工程を含む、樹脂フィルムの製造方法にも関する。

好ましくは、前記溶媒は、アルコールを１～２５重量％含む。

好ましくは、前記アルコールが、エタノール及び／又はメタノールである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、液流延法でフィルムを製造するために使用されるアクリル系樹脂組成物であって、該組成物を含むドープの透明性が改善されると共に、溶液流延法で製造したアクリル系樹脂フィルム表面の発泡痕を抑制可能な、アクリル系樹脂組成物を提供することができる。

本発明に係るアクリル系樹脂組成物を用いて溶液流延法で製造したアクリル系樹脂フィルムは、フィルム表面に製膜乾燥時の発泡痕が生じにくく、外観に優れており、透明性の高いフィルムであり得る。このようなアクリル系樹脂フィルムは、光学欠陥が少なく、光取出し効率が高いため、液晶表示部材用の光学フィルム、特に、偏光子保護フィルムとして好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例１で得た樹脂組成物を用いて発泡性評価用に作製したフィルム表面を撮影した顕微鏡写真

[図2]比較例１で得た樹脂組成物を用いて発泡性評価用に作製したフィルム表面を撮影した顕微鏡写真

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されない。

[0013] （アクリル系樹脂組成物）

本発明のアクリル系樹脂組成物は、メタクリル酸メチル単位３０～１００重量％、及び、これと共重合可能な他の単量体単位０～７０重量％を構成単

位とするアクリル系重合体と、イオン系乳化剤とを少なくとも含み、前記イオン系乳化剤の含有量が前記アクリル系重合体１００重量部に対して０．１重量部～１０重量部である。このような組成とすることによって、溶液流延法で樹脂フィルムを作製する際、乾燥工程による発泡痕が生じにくく、透明性の高いフィルムを得ることができる。

[0014] （アクリル系重合体）

本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物に含まれるアクリル系重合体は、メタクリル酸メチル単位３０～１００重量％、及び、これと共重合可能な他の単量体単位０～７０重量％を構成単位とする。

[0015] 外観、耐候性の観点から、前記アクリル系重合体は、該重合体の構成単位全量のうち、メタクリル酸メチル単位を３０重量％以上含めばよいが、５０重量％以上含むことが好ましく、６０重量％以上含むことがより好ましく、７０重量％以上含むことがさらに好ましく、８０重量％以上含むことが特に好ましい。また、光学特性や耐熱性の観点から、上限は９９．９重量％以下であることが好ましく、９９重量％以下であることがより好ましく、９７重量％以下であることがさらに好ましく、９５重量％以下であることが特に好ましい。なお、加工性、外観の観点から、前記アクリル系重合体は、分子内に２個以上の重合性官能基を有する多官能性単量体単位を含まないことが好ましい。

[0016] また、メタクリル酸メチル単位と共重合可能な他の単量体単位としては、例えば、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシルエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシルプロピル、メタクリル酸ジシクロペンタニル、メタクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル、メタクリル酸２，２，２－トリクロロエチル、メタクリル酸イソボルニル、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、アクリル酸オクチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸エポキシシクロヘキシルメチル、アクリル酸２－ヒドロキシエチル、アクリル酸２－ヒドロキシプロピルなどの、エステル部位の炭素数が１～２０である（メタ）アクリル酸エステル単位（ただし、メタクリル酸メチルを除く）；メタクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド単位；メタクリル酸、アクリル酸などのカルボン酸類およびその塩；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルシアン単位；スチレン、α－メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン等のビニルアレーン単位；Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－メチルマレイミド等のマレイミド単位；マレイン酸、フマル酸およびそれらのエステル類；塩化ビニル、臭化ビニル、クロロプレンなどのハロゲン化ビニル類；蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソブチレンなどのアルケン類などが挙げられる。中でも、エステル部位の炭素数が１～２０である（メタ）アクリル酸エステル単位（ただし、メタクリル酸メチルを除く）、ビニルアレーン単位、及び／又は、マレイミド単位が好ましく、エステル部位の炭素数が１～２０である（メタ）アクリル酸エステル単位（ただし、メタクリル酸メチルを除く）、及び／又は、マレイミド単位が特に好ましい。これらの単量体は単独または２種類以上を使用することができる。

[0017] 本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物は、溶液流延法を用いてアクリル系樹脂フィルムを製造するために用いられる。そのため、共重合可能な他の単量体単位としては、溶剤の揮発速度を高める乾燥促進性コモノマーを構造単位として含むことが好ましい。

[0018] 良好な耐熱性を有し、かつ、溶剤の揮発速度を高めることができる乾燥促進性コモノマー単位としては、マレイミド単位、エステル部位が炭素数２～８の第一級もしくは第二級炭化水素基、又は芳香族系炭化水素基であるメタ

クリル酸エステル単位、エステル部位が縮合環構造を有する炭素数７～１６の飽和炭化水素基であるメタクリル酸エステル単位、エステル部位がエーテル結合を含む直鎖状又は分岐状の基であるメタクリル酸エステル単位、及び、ビニルアレーン単位からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。これらの乾燥促進性コモノマー単位を用いると、アクリル系重合体の優れた耐熱性を有しながら、溶液流延法での流延膜からの溶剤の揮発速度を速くすることが可能となる。

[0019] 前記マレイミド単位としては、例えば、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－メチルマレイミド等が挙げられ、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミドが好ましい。

[0020] 前記エステル部位が炭素数２～８の第一級もしくは第二級炭化水素基、又は芳香族系炭化水素基であるメタクリル酸エステル単位としては、例えば、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等が挙げられる。このうち、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジルが好ましい。

[0021] 前記エステル部位が縮合環構造を有する炭素数７～１６の飽和炭化水素基であるメタクリル酸エステル単位としては、例えば、メタクリル酸ジシクロペンタニル、メタクリル酸イソボルニル等が挙げられる。前記飽和炭化水素基の炭素数は８～１４が好ましく、９～１２がより好ましい。また、縮合環構造とは、特に限定されないが、連続する３つの炭素原子によって２つの五員環が縮環した構造であることが好ましい。

[0022] 前記エステル部位がエーテル結合を含む直鎖状又は分岐状の基であるメタクリル酸エステル単位としては、例えば、メタクリル酸２－メトキシエチル等が挙げられる。

[0023] 前記ビニルアレーン単位としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン等が挙げられる。このうち、スチレンが好ましい。

[0024] 前記アクリル系重合体は、該重合体の構成単位全量のうち、前記共重合可能な他の単量体単位を０～７０重量％含有すれば特に限定されない。しかし、得られる樹脂組成物の光学特性や耐熱性を調整できることから、前記アクリル系重合体は、前記共重合可能な他の単量体単位を０．１重量％以上含むことが好ましく、１重量％以上含むことがより好ましく、３重量％以上含むことがさらに好ましく、５重量％以上含むことが特に好ましい。また、上限は５０重量％以下であることが好ましく、４０重量％以下であることがより好ましく、３０重量％以下であることがさらに好ましく、２０重量％以下であることが特に好ましい。

[0025] 前記アクリル系重合体は、耐熱性に優れるため、主鎖に環構造を有することが好ましい。環構造の例として、グルタルイミド環構造、ラクトン環構造、無水マレイン酸由来構造、マレイミド環構造（Ｎ－置換マレイミド由来構造を含む）、及び、無水グルタル酸環構造が挙げられる。また、（メタ）アクリル酸構造単位を分子中に含むアクリル系樹脂も挙げられる。具体的には、マレイミドアクリル系樹脂（共重合成分として無置換又はＮ－置換マレイミド化合物が共重合されているアクリル系樹脂）、グルタルイミドアクリル系樹脂、ラクトン環含有アクリル系樹脂、水酸基および／又はカルボキシル基を含有するアクリル系樹脂又はメタクリル系樹脂、スチレン単量体およびそれと共重合可能な他の単量体を重合して得られるスチレン含有アクリル系重合体の芳香族環を部分水素添加して得られる部分水添スチレン単位含有アクリル系重合体、グルタル酸無水物構造やマレイン酸無水物由来構造等の環状酸無水物構造を有するアクリル系重合体等が挙げられる。

[0026] これらの中でも、アクリル系樹脂フィルムの耐熱性を効果的に向上でき、光学特性とのバランスに優れることから、グルタルイミド環構造、マレイミド環構造が特に好ましい。これらは併用しても良く、アクリル系重合体に光

学特性、高い熱安定性、耐溶剤性を付与することができる。

[0027] 前記アクリル系重合体の重量平均分子量は、特に限定されないが、得られるアクリル系樹脂フィルムが強靭になり、良好な製膜性とのバランスが取れる観点から、４０万～４００万であることが好ましく、８０万～３５０万であることがより好ましく、８０万～３００万であることがさらにより好ましく、１００万～３００万であることが特に好ましい。重量平均分子量は、８０万～２５０万であってもよく、８０万～２００万であってもよい。

また、溶融押出によって製膜する場合には、アクリル系重合体を溶融させて粘度を下げる必要があるため、重合体の分子量を比較的低くする必要がある。しかし、本実施形態では溶液流延法によって製膜するため、重合体が高分子量のものであっても容易に成膜が可能である。この観点から、前記アクリル系重合体の重量平均分子量は５０万以上であってもよい。

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用い、標準ポリスチレン換算法により算出することができる。

[0028] 前記アクリル系重合体は、優れた耐熱性を有していることが好ましく、耐熱性を示す指標として、ガラス転移温度を用いることができる。前記アクリル系重合体は１１０℃以上のガラス転移温度を示すことが好ましく、１１４℃以上がより好ましく、１１５℃以上がさらに好ましく、１１９℃以上が更により好ましく、１２２℃以上が特に好ましく、１２５℃以上が最も好ましい。

[0029] （アクリル系重合体の製造方法）

本実施形態に係るアクリル系重合体の製造方法は、発明の効果を発現しうる方法であれば特に限定されないが、アクリル系重合体の構造設計の自由度や、重合の簡便さ、生産性等の観点から、乳化重合法又は懸濁重合法により製造されることが好ましい。

[0030] 溶液流延法でアクリル系樹脂フィルムを製造する時に、フィルム表面や内部に製膜乾燥時の発泡痕が生じにくく、外観に優れる透明性の高いフィルムが得られる観点からは、イオン系乳化剤の存在下で重合を行う乳化重合法で

製造されることがより好ましい。

特に、主鎖にマレイミド環構造を含むアクリル系重合体においては、重合過程で反応せずに残存したマレイミドモノマーが加水分解してアクリル系重合体を変色させる傾向にある。効果的に残存マレイミドモノマーを減少させることができるため、乳化重合法を用いて製造することが好ましい。

[0031] 本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物は、イオン系乳化剤を含むものである。該イオン系乳化剤は、アクリル系重合体の製造時に、乳化重合で使用したイオン系乳化剤がアクリル系重合体中に残留したものであってよい。

[0032] 乳化重合が終了した後の反応系からアクリル系重合体を回収する際に、水や有機溶剤を用いて洗浄を実施した場合、イオン系乳化剤は洗い流されることになるので、回収されたアクリル系重合体は、イオン系乳化剤を実質的に含まないものとなる。

そこで、本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物を製造する際には、乳化重合が終了した後の反応系に対して、洗浄操作を実施せず、乾燥操作のみを実施することが好ましい。乾燥操作のみによって回収されたアクリル系重合体はイオン系乳化剤を含んでいるため、本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物を構成することができる。

[0033] 洗浄操作を実施しないことは、エネルギーコスト及び生産性の観点から望ましい。洗浄操作を実施しない場合、乳化重合で使用したイオン系乳化剤が、得られるアクリル系重合体中にそのまま残留するため、乳化重合で使用したイオン系乳化剤の全量と、アクリル系樹脂組成物中のイオン系乳化剤の含有量は実質的に等しいものとなる。尚、乳化重合において、イオン系乳化剤は一括添加してもよいし、逐次添加してもよい。

[0034] 本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物は残留した乳化剤が含まれるにも関わらず、該乳化剤がイオン系乳化剤であるために、フィルム表面の発泡痕が抑制され得る。一方、非イオン（ノニオン）系乳化剤が残留して樹脂組成物に含まれる場合には、フィルム表面に発泡痕が発生しやすい。

[0035] 前記イオン系乳化剤は、カチオン系乳化剤、アニオン系乳化剤、両性乳化

剤のいずれであってもよい。このうち、アニオン系乳化剤が好ましい。但し、非イオン（ノニオン）系乳化剤は、前記イオン系乳化剤には包含されない。

前記イオン系乳化剤の種類は、発明の効果を発現しうるアクリル系樹脂組成物を提供するために使用されるものであれば特に限定はされず、公知のものを使用することができる。例えばカルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル型、リン酸エステル型などが挙げられるが、製膜乾燥時の発泡痕を高度に抑制することができる上、重合安定性にも優れることから、スルホン酸塩が好ましい。

[0036] より具体的には、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩－ホルムアルデヒド縮合物、アルキルナフタレンスルホン酸塩、Ｎ－メチル－Ｎ－アシルタウリン塩等を例示することができる。中でもジアルキルスルホコハク酸塩又はアルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましい。

[0037] これらのスルホン酸塩は、発明の効果を発現しうるものであれば特に制限されず、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などであってもよい。特に発泡痕を効果的に抑制できる観点から、リチウム塩、ナトリウム塩、及び、カリウム塩からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。スルホン酸塩がこれら一価の陽イオンの塩として存在している場合、アクリル系樹脂組成物中に塩が残存した状態であっても、ドープ溶媒中のアルコール成分に塩が溶解し、溶液ドープ中で塩をミクロに微細分散させると考えられるため、発泡をミクロなレベルに抑えることができる。

[0038] 本実施形態によると、重合時にイオン系乳化剤の使用量の制約を受けにくく、重合設計の幅を広げることも可能である。また、洗浄の工数を低減できるばかりでなく、洗浄を必要としない重合体取得法、例えば、噴霧乾燥法等の造粒方法の適用も可能となるため、アクリル系樹脂を製造する際の生産性

を大幅に向上することもできる。

[0039] 一方、スルホン酸塩がカルシウムイオン塩や、マグネシウム塩等の多価陽イオンから形成される塩の場合は、アルコール成分に不溶となる傾向があるため、例えば、乳化重合で製造した重合ラテックスを凝固剤で凝固、熱処理した後、形成されるスラリー粒子を公知の洗浄方法を用いて洗浄することで、アクリル系樹脂組成物中に含まれる塩の含有量をある程度低減させた状態で存在させておくことが、製膜乾燥時の発泡痕の抑制の観点から、好ましい。

[0040] イオン系乳化剤は、アクリル系重合体１００重量部に対して０．１重量部～１０重量部であることが好ましい。製膜乾燥時の発泡痕を抑制し、重合安定性とのバランスに優れる観点からは、０．３重量部～７重量部であることがより好ましく、０．４重量部～６重量部であることがさらに好ましく、０．５重量部～５重量部であることがより更に好ましく、０．８重量部～３重量部であることが特に好ましく、１重量部～３重量部であることが最も好ましい。１０重量部より多く含まれる場合には、アクリル系樹脂フィルム中の発泡痕を抑制する効果が低減され、アクリル系樹脂フィルムの透明性が低下する可能性がある。また、発泡特性以外の物性、例えば、アクリル系樹脂フィルムの熱安定性が低下したり、溶液流延法での製膜時に金属ロールへ塩がブリードし、金属ロールを汚染する可能性がある。

[0041] 前記アクリル系重合体を重合する際の重合開始剤としては、公知のものを使用することができるが、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ８，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化物等が挙げられる。

[0042] これらの開始剤は、熱分解機構のみで重合開始剤を開裂させてラジカルを

発生させて重合してもよいし、また、特許第３９６０６３１号公報の実施例記載のように、硫酸第一鉄などの酸化剤、及び、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムなどの還元剤との組合せにより、低温でラジカルを発生させるレドックス開始剤として使用しても良い。アクリル系重合体の組成に応じてこれらを組み合わせることにより着色を抑制することが可能となる。

[0043] また、前記アクリル系重合体の分子量を調節するため、前記アクリル系重合体を重合する際に、公知の連鎖移動剤を用いても良い。連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン、アルキルサルファイド、アルキルジサルファイド、チオグリコール酸２－エチルヘキシルなどのチオグリコール酸エステル、α－メチルスチレンダイマー、β－メルカプトプロピオン酸などのメルカプト酸、ベンジルメルカプタン、チオフェノール、チオクレゾール、チオナフトールなどの芳香族メルカプタン等が挙げられる。

[0044] （グラフト共重合体）

本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物は、コア・シェル構造を有するグラフト共重合体をさらに含むものであっても良い。また、溶液流延法においてドープを形成する時に、前記アクリル系樹脂組成物とコア・シェル構造を有するグラフト共重合体をそれぞれ、溶媒に添加しても良い。コア・シェル構造を有するグラフト共重合体は、アクリル系樹脂フィルムに、耐折り曲げ性や耐割れ性等の機械的強度を付与することができる。

[0045] コア・シェル構造を有するグラフト共重合体は、多段重合体、多層構造重合体、又はコア・シェル型重合体と称されるものである。これらの重合体は、架橋重合体粒子（コア層）の存在下に、単量体混合物を重合して得られる重合体層（シェル層）を有する重合体である。コア層とシェル層は、それぞれ１層から構成されてもよいし、２層以上から構成されてもよい。このようなグラフト共重合体は、特に限定されず、公知のものを適宜使用することができる。一例として、アクリル酸エステルを主成分とする単量体混合物と架橋剤を重合させて、アクリル酸エステル系ゴム状重合体を形成し、該アクリル酸エステル系ゴム状重合体の存在下において、メタクリル酸エステルを主

成分とする単量体混合物を重合して得られるグラフト共重合体が挙げられる。

[0046] 該グラフト共重合体は、公知の乳化剤を用いて、通常の乳化重合により製造することができるが、アクリル系樹脂フィルムの製膜乾燥時の発泡痕抑制の観点からは、アルコールに可溶となるイオン系乳化剤を用いて乳化重合により製造することが好ましい。

また、例えば、グラフト共重合体が塩化カルシウムや塩化マグネシウム等の凝固剤を用いて造粒される場合には、前記イオン系乳化剤が多価陽イオンの塩として存在することになる。そのため、グラフト共重合体を公知の洗浄方法を用いて洗浄し、グラフト共重合体中の塩の含有量を低減しておくことが、樹脂フィルムの発泡痕を抑制する観点からは好ましい。

[0047] アクリル系樹脂組成物における、アクリル系重合体と、コア・シェル構造を有するグラフト共重合体の配合比率は、アクリル系重合体１００重量部に対して、１重量部～５０重量部であることが好ましく、５重量部～４０重量部であることがより好ましく、７重量部～３０重量部であることが特に好ましい。

[0048] コア・シェル構造を有するグラフト共重合体の比率が１重量部以上であると、コア・シェル構造を有するグラフト共重合体の配合による強度改良効果を得ることができる。また、５０重量部以下であると、アクリル系樹脂フィルムの耐熱性や弾性率に優れ、製膜時の加工性が良好である。

[0049] 前記グラフト共重合体は、溶液ドープに使用する溶剤に溶解分散させる際、溶剤が膨潤しにくいものを用いることが好ましい。例えば、コア層の架橋重合体の架橋密度が高いグラフト共重合体は、コア層への溶剤侵入を抑制し、グラフト共重合体の膨潤が抑えられるため、シェル層の分子鎖の密度が低下せず、相互粒子の立体反発効果が維持される結果、良好な粒子分散性を示すと考えられる。

[0050] 本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物は、イオン系乳化剤を含むため、コア・シェル構造を有するグラフト共重合体粒子を含む場合に、グラフト共

重合体粒子の相互凝集を抑制し、良好な分散状態を示す。また、溶液ドープの経時安定性（長期間、保管しても凝集が生じにくい）の向上にも寄与する。

[0051] （他の成分）

溶液流延法を用いてアクリル系樹脂フィルムを製造する際、前記アクリル系樹脂組成物に、適宜、光安定剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、酸化防止剤、艶消し剤、光拡散剤、着色剤、染料、顔料、帯電防止剤、熱線反射材、滑剤、可塑剤、フィラー等の公知の添加剤、又は、アクリロニトリル・スチレン樹脂、メタクリル酸メチル・スチレン樹脂、スチレン・無水マレイン酸樹脂などのスチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、セルロースアシレート樹脂、ポリフッ化ビニリデンやポリフッ化アルキル（メタ）アクリレート樹脂などのフッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等、その他の樹脂、また、形成されるフィルムの配向複屈折を調整する意味合いで、特許第３６４８２０１号公報や、特許第４３３６５８６号公報に記載の複屈折性を有する無機微粒子や、特許第３６９６６４９号公報に記載の複屈折性を有する、分子量５０００以下、好ましくは、１０００以下の低分子化合物を適宜、混合させて溶液ドープを作製してもよい。

[0052] （溶液流延法）

本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物は、溶液流延法を用いて樹脂フィルムを製造するために使用される。具体的には、前記アクリル系樹脂組成物が良好に溶解する、いわゆる良溶媒へ溶解させて作製した溶液ドープを調製し、その後、作製したドープを支持体表面に流延した後、溶剤を蒸発させることにより、樹脂フィルムを製造することができる。

[0053] 良溶媒の種類としては、前記アクリル系樹脂組成物が溶解するものであれば、特に限定はされないが、塩化メチレン等の塩素系有機溶媒や、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等の非塩素系有機溶媒を例として挙げることができる。中でも、アクリル系樹脂

組成物を良好に溶解できることから、塩化メチレンを好適な例として挙げることができる。

[0054] 溶液ドープには、良溶媒と併せて、貧溶媒であるアルコールを添加することが好ましい。前記アルコールとしては、例えば、炭素原子数１～４の直鎖、又は分岐鎖状の脂肪族アルコールなどを用いることができる。中でも、エタノール及び／又はメタノールが好ましい。

前記アルコールを添加することで、ドープの乾燥効率が上がるほか、蒸発するアルコールがフィルム内に存在していた箇所に多数の空隙を作り、フィルムを疎膜化する結果、偏光子等の他基材との密着性に優れたフィルムを得ることができる。

前記アルコールの添加量は、ドープに添加する溶媒総量中、１～２５重量％であることが好ましく、２～２０重量％がより好ましく、３～１５重量％がさらに好ましい。

[0055] 溶液ドープを作製する方法としては、まず、アクリル系樹脂組成物、場合によってはグラフト共重合体などの他の成分を含むペレットを作製した後、該ペレットを溶剤と混合して、各成分を溶剤に溶解分散させた溶液ドープを作製する方法、あるいは、各成分をそれぞれ溶剤に添加、混合して、溶液ドープを作製する方法や、２種類以上のドープ準備液を作製し、これら準備液を混合することで溶液ドープを作製する方法などが挙げられる。このうち、アクリル系樹脂組成物、場合によってはグラフト共重合体などの他の成分を含むペレットを作製した後、該ペレットを溶剤と混合して、各成分を溶剤に溶解分散させた溶液ドープを作製する方法は、溶液ドープ中の成分を均一に混合・分散できる観点から好ましい。

[0056] 得られる溶液ドープは、不溶解物が少なく、かつ、溶液ドープの段階で透明性に優れていることが、フィルム表面に製膜乾燥時の発泡痕が生じにくく、透明性の高い樹脂フィルムを得るために必要である。発泡痕を生じさせる原因となる、アルコール成分への不溶解物の有無は、溶液ドープの透明性を評価することで、未然に検知することができる。

[0057] アクリル系樹脂組成物を溶解させた溶液ドープの透明性を測る指標の一つとして、一定の良溶媒／貧溶媒アルコール組成からなる溶媒に、一定の固形分濃度でアクリル系樹脂組成物を溶解させて作製した溶液ドープのヘイズを測定する方法がある。

[0058] 本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物は、塩化メチレン９５重量％とメタノール５重量％の混合溶媒中に、該組成物を５重量％濃度で溶解させたドープのヘイズが５％以下であることが好ましい。このようにヘイズが低い溶液ドープを作製できるアクリル系樹脂組成物は、溶液流延法で樹脂フィルムを作製した場合、フィルム表面に製膜乾燥時の発泡痕が生じにくく、外観に優れた透明性の高いフィルムを得ることができる。

[0059] ドープの溶解工程は、温度および圧力を適宜調節して実施することもできる。溶解工程の後、得られた溶液ドープは濾過や脱泡をすることもできる。次いで、前記溶液ドープを送液ポンプにより加圧ダイに送液し、加圧ダイのスリットから、金属製又は合成樹脂製の無端ベルトやドラム等の支持体の表面（鏡面）に溶液ドープを流延して、ドープ膜を形成する。形成されたドープ膜を前記支持体上で加熱し、溶剤を蒸発させてフィルムを形成させる。溶剤を蒸発させる際の温度条件は、使用する溶剤の沸点に応じて、適宜決定することができる。このようにして得られたフィルムは支持体から剥離される。その後、得られたフィルムは、適宜、乾燥工程や加熱工程、延伸工程等に付しても良い。

[0060] （樹脂フィルム）

本実施形態に係る樹脂フィルムは、前述した溶液ドープを用い、溶液流延法により形成される。樹脂フィルムの厚みは特に限定されないが、５～２００μｍであることが好ましく、５～１００μｍであることがより好ましい。樹脂フィルムの厚みが２００μｍ以下であると、成形後の冷却が均一となるため、光学特性が均一になったり、乾燥速度が速くなる傾向がある。また、樹脂フィルムの厚みが５μｍ以上であると、樹脂フィルムの取り扱いが容易となり、保護膜としての機能に優れる傾向がある。

[0061] 前記樹脂フィルムは、膜厚４０μｍで測定したときに、ヘイズが２％以下であることが好ましく、１．５％以下であることがより好ましく、１％以下であることがより好ましく、０．８％以下であることがさらに好ましく、０．６％以下であることがさらにより好ましく、０．４％以下であることが特に好ましい。ヘイズが当該範囲を満足する場合、透明性が高いため、光透過性が要求される光学部材に好適に使用できる。

[0062] また、本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物を溶液流延法で成形してなる樹脂フィルムは、好ましくは他基材表面への積層保護用フィルム、より好ましくは光学用フィルム、特に好ましくは、偏光子保護フィルムとして使用することができる。

[0063] 偏光子保護フィルムとして使用する場合、光学等方性が小さいことが好ましい。特に、樹脂フィルムの面内方向（長さ方向、幅方向）の光学等方性だけでなく、厚み方向の光学等方性についても小さいことが好ましい。

[0064] より具体的には、面内位相差の絶対値は１０ｎｍ以下であることが好ましく、５ｎｍ以下であることがより好ましく、３ｎｍ以下であることが特に好ましい。また、厚み方向位相差の絶対値は５０ｎｍ以下であることが好ましく、２０ｎｍ以下であることがより好ましく、１０ｎｍ以下であることが更に好ましく、５ｎｍ以下であることが特に好ましい。このような位相差を有する樹脂フィルムは、液晶表示装置の偏光板が備える偏光子保護フィルムとして好適に使用することができる。

[0065] ここで、位相差は複屈折をベースに算出される指標値であり、面内位相差（Ｒｅ）、厚み方向位相差（Ｒｔｈ）は、それぞれ以下の式により算出することができる。３次元方向について完全光学等方である理想的な成形体では、面内位相差（Ｒｅ）、厚み方向位相差（Ｒｔｈ）がともにゼロとなる。

$$Re = (nx - ny) \times d$$

$$Rth = ((nx + ny)/2 - nz) \times d$$

上記式中において、ｎｘ、ｎｙ、およびｎｚは、それぞれ面内において伸張方向（ポリマー鎖の配向方向）をＸ軸、Ｘ軸に垂直な方向をＹ軸、成形体

の厚さ方向をＺ軸とし、それぞれの軸方向の屈折率を表す。また、dは成形体の厚さを表し、ｎｘ－ｎｙは配向複屈折を表す。なお、成形体のＭＤ方向をＸ軸とするが、延伸成形体の場合は延伸方向をＸ軸とする。

[0066] 本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物を溶液流延法で成形してなる樹脂フィルムは、配向複屈折が、－２．６×１０$^{-4}$～２．６×１０$^{-4}$であることが好ましく、－１．７×１０$^{-4}$～１．７×１０$^{-4}$であることがより好ましく、－１．０×１０$^{-4}$～１．０×１０$^{-4}$であることが更に好ましく、－０．５×１０$^{-4}$～０．５×１０$^{-4}$であることが特に好ましく、－０．２×１０$^{-4}$～０．２×１０$^{-4}$であることが最も好ましい。配向複屈折が上記範囲内であれば、成形加工時の複屈折が生じることなく、安定した光学特性を得ることができる。また、液晶ディスプレイ等に使用される光学フィルムとしても非常に適している。

[0067] 本実施形態に係るアクリル系樹脂組成物を溶液流延法で成形してなる樹脂フィルムは、光弾性定数が－６×１０$^{-12}$～６×１０$^{-12}$Ｐａ$^{-1}$であることが好ましく、－４×１０$^{-12}$～４×１０$^{-12}$Ｐａ$^{-1}$であることがより好ましく、－２×１０$^{-12}$～２×１０$^{-12}$Ｐａ$^{-1}$であることが更に好ましく、－１×１０$^{-12}$～１×１０$^{-12}$Ｐａ$^{-1}$であることがことさらに好ましく、－０．５×１０$^{-12}$～０．５×１０$^{-12}$Ｐａ$^{-1}$であることが特に好ましく、－０．２×１０$^{-12}$～０．２×１０$^{-12}$Ｐａ$^{-1}$であることが最も好ましい。

[0068] ここで、光弾性複屈折は、成形体に応力が加わった場合に成形体中のポリマーの弾性的な変形（歪）に伴って引き起こされる複屈折であり、実際には、そのポリマー固有の光弾性定数を求めることで、その材料の光弾性複屈折の度合いを評価することができる。まずポリマー材料に応力を印加し、弾性的な歪が生じた際の複屈折を測定する。得られた複屈折と応力との比例定数が光弾性定数である。この光弾性定数を比較することにより、ポリマーの応力印加時の複屈折を評価することができる。光弾性定数が上記範囲内であれば、成形体に応力がかかって、成形体が変形した場合でも複屈折が生じることが無いため、光学等方性の小さい成形体を得ることができる。例えば、偏

光子保護フィルム用途において、空気中の湿分や温度の影響で、輸送中に万が一パネルが変形した場合でも、安定した光学特性が維持されるため、画質低下等の品質リスクを低く抑えることができる。

実施例

[0069] 以下、本発明を実施例にて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例、及び比較例に記載の各物性の試験・評価方法は以下の通りである。

[0070] （１）重量平均分子量（Ｍｗ）

アクリル系重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ＧＰＣカラムとして、ポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（型式：Ｓｈｏｄｅｘ ＧＰＣ Ｋ－８０６Ｍ、昭和電工株式会社製）を、ＧＰＣ溶媒としてクロロホルムを用いた。試料溶液は、アクリル系樹脂組成物の樹脂粉末５ｍｇをクロロホルム２ｍｌに溶解させて調製し、カラム温度は４０℃に設定した。

[0071] （２）重合ラテックスの体積平均粒子径

Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ ＵＰＡ１５０（日機装株式会社製）を使用し、動的光散乱法の原理に基づき、アクリル系重合体の重合ラテックスの体積平均粒子径を求めた。

[0072] （３）ビーズ状粒子の体積平均粒子径

Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ ＭＴ３３００ＥＸII（日機装株式会社製）を使用し、レーザー回折散乱法の原理に基づき、ビーズ状粒子の体積平均粒子径を求めた。

[0073] （４）ガラス転移温度（Ｔｇ）

アクリル系重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）は、示差走査熱量計（ＤＳＣ、型式：Ｑ１０００、ＴＡ ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ製）を用いて測定した。試料を窒素気流下におき、１０℃／分の昇温速度で、２００℃まで加熱した後、４０℃まで急冷し、再度、１０℃／分の昇温速度で、２００℃まで加

熱した。二度目の昇温中に観測されたガラス転移に対して、補外ガラス転移開始温度と、補外ガラス転移終了温度の平均を求め、この数値をガラス転移温度（Ｔｇ）とした。

[0074] （５）界面活性剤のメタノール溶解性試験

アクリル系重合体の製造で使用する界面活性剤を１５ｍｇ計量し（液体のものは蒸発乾固させて乾燥粉末を取得）、１０ｍｌのメタノールへ加え、目視でメタノールへの溶解性を確認した。溶解性の指標は以下とした。

〇（可溶）

△（溶解するが、時間がかかる）

×（不溶）

「〇（可溶）」は、界面活性剤の乾燥粉末をメタノールに加え、振とうすると、速やかにメタノールに溶解することを意味する。一方、「△（溶解するが、時間がかかる）」は、界面活性剤の乾燥粉末をメタノールに加えた後、しばらくは変化が認められないが、しばらく振とうを続けると、徐々に溶解し、最終的には溶解することを意味する。また、「×（不溶）」は、振とうを続けても溶解しないことを意味する。

[0075] （６）溶液ドープのヘイズ測定

塩化メチレン：メタノール=９５：５の重量比からなる混合溶媒を調製し、この混合溶媒に、固形分濃度が５重量％となるように、アクリル系樹脂組成物の粉末を加えた後、スターラーチップで攪拌、混合し、溶液ドープを作製した。得られた溶液ドープを、脱泡後、ヘイズメーター（日本電色工業株式会社製 ＨＡＺＥ ＭｅｔｅｒＮＤＨ４０００）を用い、塩化メチレン：メタノール=９５：５の重量比からなる混合溶媒を標準サンプルとしてセットゼロした後、ヘイズ測定した。

[0076] （７）アクリル系樹脂フィルムの発泡痕評価

塩化メチレン：メタノール=８０：２０の重量比からなる混合溶媒を調製し、この溶媒に、固形分濃度が１０重量％となるように、アクリル系樹脂組成物を加えた後、スターラーチップで攪拌、混合し、溶液ドープを作製した。

次に、バーコーターを用いて、ガラス板上に１．１ｍｍの厚みで該溶液ドープを溶液流延法で製膜し、１０分間保持した。次に得られたフィルムを素早く５．５ｃｍ×５．５ｃｍのサイズにカットし、６ｃｍ×６ｃｍの金枠に把持させた状態で、１９０℃の乾燥オーブンに入れ、１０分間乾燥させた。

[0077] 乾燥オーブンから取り出した後、金枠で把持されていたフィルム箇所の表面を光学顕微鏡で表面観察した。なお、フィルム発泡の程度が大きなものは、乾燥オーブン内で直接、熱風に晒されたフィルム箇所が白濁化（発泡）しており、過酷な乾燥条件であることを示唆していた。一方、金枠で把持されていたフィルム箇所は、過酷な乾燥条件な中でも、比較的発泡が抑えられており、発泡痕の発生を精度よく、加速試験的に検知することが可能であった。

[0078] 光学顕微鏡で観察したフィルム表面の発泡痕の状態を、以下の指標に基づき、目視で１（悪い）～５（良い）の５段階で官能評価した。

１（表面全体に発泡痕が認められる）

２（表面全体ではないが、発泡痕が認められ、その数も多い）

３（表面に発泡痕が認められるが、その数は少ない）

４（表面に僅かに発泡痕が認められるが、概ね綺麗な表面）

５（表面に発泡痕が無く、非常に綺麗な表面）

[0079] （８）アクリル系樹脂フィルムのヘイズ測定

塩化メチレン：メタノール=８０：２０の重量比からなる溶媒を作製し、この溶媒に、固形分濃度が１０重量％となるように、アクリル系樹脂組成物を加えた後、スターラーチップで攪拌、混合し、溶液ドープを作製した。次に、バーコーターを用いて、ガラス板上に１．１ｍｍの厚みで該溶液ドープを溶液流延法で製膜し、１０分間保持した。フィルムをガラス板から剥がして厚みを測定したところ、フィルムの平均膜厚は４０μｍであった。得られたフィルムのヘイズを、ヘイズメーター（スガ試験機株式会社製ＨＺ－Ｖ３）を用い、ＪＩＳ　Ｋ７１０５に記載の方法にて測定した。

[0080] 以下で実施例を詳細に説明するが、特記ない限り、「部」および「％」は

「重量部」および「重量％」を意味する。また、略号はそれぞれ下記の物質を示す。

ＭＭＡ：メタクリル酸メチル

ＢＭＡ：メタクリル酸ｎ－ブチル

２－ＥＨＭＡ：メタクリル酸２－エチルヘキシル

ＰｈＭＩ：Ｎ－フェニルマレイミド

ＤＳＳ：ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム

ＤＢＳ：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

ＮＰＳ：過硫酸ナトリウム

ＮＤＳ：ピロ亜硫酸ナトリウム

ＳＦＳ：スルホキシル酸ナトリウム・ホルムアルデヒド

ＥＤ：エチレンジアミン４酢酸・２ナトリウム

$FeSO_4$：硫酸第一鉄・７水和物

２－ＥＨＴＧ：チオグリコール酸２－エチルヘキシル

ＬＰＯ：過酸化ラウロイル

ｔ－ＢＨＰ：ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド

ＰＳＦ：半硬化牛脂肪酸カリウム

ＨＰＭＣ：ヒドロキシプロピルメチルセルロース

[0081] （実施例１：アクリル系重合体Ａの製造）

パドル型撹拌機を備えた８リットルガラス製反応器に、脱イオン水：１４３部、水酸化ナトリウム：０．０１部、ＤＳＳ：０．００５部を仕込んだ。次に１７５ｒｐｍで攪拌し、反応器内を窒素置換しながら、８０℃に昇温した。８０℃到達後、ＮＰＳ：０．０３部、ＮＤＳ：０．００１部を仕込んだ。その後、ＭＭＡ：９０部、ＢＭＡ：１０部、２－ＥＨＴＧ：０．０１５部からなる単量体混合物を、８０分間かけて連続的に反応器に加え、反応を行った。また、単量体混合物の添加から１５分目に、単量体混合物の添加と追随する形でＤＳＳ：０．４９５部を滴下し、連続的に反応器に加えた。なお、単量体混合物の添加開始から５０分目に２００ｒｐｍへ、また、７０分目

に２４０ｒｐｍへ攪拌数を上げた。単量体混合物の添加終了後、６０分間、反応を継続し、重合を完結させ重合ラテックスを得た。重合転化率は９９．５％、平均粒子径は４５００Åであった。次に、得られた重合ラテックスを７５℃の乾燥オーブンで１２時間、蒸発乾固させ、白色粉末状のアクリル系重合体Ａ含有樹脂組成物を得た。アクリル系重合体Ａの重量平均分子量は１００万であり、重合で使用したＤＳＳのメタノール溶解性は〇（可溶）であった。アクリル系重合体Ａ含有樹脂組成物は、アクリル系重合体Ａ　１００重量部に対してＤＳＳを０．５重量部含有する。

[0082] また、アクリル系重合体Ａ含有樹脂組成物の白色状粉末を用いた溶液ドープのヘイズは０．７％であり、アクリル系重合体Ａ含有樹脂組成物の白色状粉末を用いて溶液流延法で製膜したアクリル系樹脂フィルムの発泡性の目視評価は５点、ヘイズは０．２２％であった。結果を表１に示す。また、発泡性評価の際に評価対象のフィルム表面を撮影した顕微鏡写真を図１に示す。

[0083] （実施例２：アクリル系重合体Ｂの製造）

連続的に反応器に加えるＤＳＳの量を４．９９５部に変更した以外は、実施例１と同様の方法で重合を行い、重合ラテックスを得た。重合転化率は９９．７％、平均粒子径は４３００Åであった。得られた重合ラテックスを用いて実施例１と同様の方法で、白色粉末状のアクリル系重合体Ｂ含有樹脂組成物を得た。アクリル系重合体Ｂの重量平均分子量は１１０万であった。アクリル系重合体Ｂ含有樹脂組成物は、アクリル系重合体Ｂ　１００重量部に対してＤＳＳを５．０重量部含有する。界面活性剤のメタノール溶解性試験、溶液ドープのヘイズ、フィルムの発泡性、及びフィルムのヘイズを実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0084] （実施例３：アクリル系重合体Ｃの製造）

ＤＳＳをＤＢＳに変更した以外は、実施例２と同様の方法で重合を行い、重合ラテックスを得た。得られた重合ラテックスを用い、実施例２と同様の方法で、白色粉末状のアクリル系重合体Ｃ含有樹脂組成物を得た。アクリル系重合体Ｃの重量平均分子量は９０万であった。アクリル系重合体Ｃ含有樹

脂組成物は、アクリル系重合体Ｃ　１００重量部に対してＤＢＳを５．０重量部含有する。界面活性剤のメタノール溶解性試験、溶液ドープのヘイズ、フィルムの発泡性、及びフィルムのヘイズを実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0085]　（実施例４：アクリル系重合体Ｄの製造）

パドル型撹拌機を備えた８リットルガラス製反応器に、脱イオン水：１４３部、水酸化ナトリウム：０．０１部、ＤＳＳ：０．１５部を仕込んだ。次に１７５ｒｐｍで攪拌し、反応器内を窒素置換しながら、８５℃に昇温した。８５℃到達後、ＮＰＳ：０．０２２部、ＳＦＳ：０．０００５部を仕込んだ。その後、ＭＭＡ：８５部、２－ＥＨＭＡ：５部、ＰｈＭＩ：１０部からなる単量体混合物を、８０分間かけて連続的に反応器に加え、反応を行った。また、単量体混合物の添加から１５分目に、単量体混合物の添加と追随する形でＤＳＳ：０．５５部を滴下し、連続的に反応器に加えた。なお、単量体混合物の添加開始から５５分目に２００ｒｐｍへ、また、７０分目に２４０ｒｐｍへ攪拌数を上げた。単量体混合物の添加終了後、ＥＤ：０．００５５部、$FeSO_4$：０．００１５部の混合水溶液、ＳＦＳ：０．０３部、ＤＳＳ：０．３部、ｔ－ＢＨＰ：０．０３部、を順に反応器に添加した。その後、６０分間、反応を継続し、重合を完結させ、重合ラテックスを得た。重合転化率は９９．９％、平均粒子径は２０００Åであった。次に、得られた重合ラテックスを７５℃の乾燥オーブンで１２時間、蒸発乾固させ、白色粉末状のアクリル系重合体Ｄ含有樹脂組成物を得た。アクリル系重合体Ｄの重量平均分子量は１７５万であった。アクリル系重合体Ｄ含有樹脂組成物は、アクリル系重合体Ｄ　１００重量部に対してＤＳＳを１．０重量部含有する。界面活性剤のメタノール溶解性試験、溶液ドープのヘイズ、フィルムの発泡性、及びフィルムのヘイズを実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0086]　（実施例５：アクリル系重合体Ｅの製造）

ＤＳＳをＰＳＦに変更した以外は、実施例２と同様の方法で重合を行い、

重合ラテックスを得た。得られた重合ラテックスを用い、実施例２と同様の方法で、白色粉末状のアクリル系重合体Ｅ含有樹脂組成物を得た。アクリル系重合体Ｅの重量平均分子量は１００万であった。アクリル系重合体Ｅ含有樹脂組成物は、アクリル系重合体Ｅ　１００重量部に対してＰＳＦを５．０重量部含有する。界面活性剤のメタノール溶解性試験、溶液ドープのヘイズ、フィルムの発泡性、及びフィルムのヘイズを実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。

[0087]　（比較例１：アクリル系重合体Ｆの製造）

パドル型撹拌機を備えた８リットルガラス製反応器に、脱イオン水：１７０部、無水リン酸水素２ナトリウム：０．１部を仕込んだ。次に３００ｒｐｍで攪拌し、反応器内を窒素置換しながら、４０℃に昇温した。ＬＰＯ：０．３部を反応器に仕込んだ後、ＭＭＡ：９０部、ＢＭＡ：１０部、２－ＥＨＴＧ：０．０２部からなる単量体混合物を、３０分間かけて連続的に反応器に加えた。単量体混合物の添加終了から３０分後に、ＨＰＭＣ（メトローズ６０ＳＨ５０：信越化学工業株式会社製）０．４部を、３０分間かけて連続的に反応器に仕込んだ。３０分後、反応器内を昇温し、内温が６５℃に到達した時点から反応を開始させた。反応開始から１００分目に、反応器の内温は最大８５℃まで到達し、その後、内温は緩やかに低下した。その後、反応器の内温を９５℃まで昇温し、６０分間保持して重合を完結させた。得られたビーズ状粒子の体積平均粒子径は５０μｍであった。ビーズ状粒子を含む懸濁スラリーを、５０℃の乾燥オーブンで２４時間、蒸発乾固させ、アクリル系重合体Ｆ含有樹脂組成物を得た。アクリル系重合体Ｆの重量平均分子量は１００万であった。アクリル系重合体Ｆ含有樹脂組成物は、アクリル系重合体Ｆ　１００重量部に対してＨＰＭＣを０．４重量部含有する。尚、ＨＰＭＣは非イオン系の界面活性剤であり、イオン系乳化剤には該当しない。界面活性剤のメタノール溶解性試験、溶液ドープのヘイズ、フィルムの発泡性、及びフィルムのヘイズを実施例１と同様にして評価を行った。結果を表１に示す。また、発泡性評価の際に評価対象のフィルム表面を撮影した顕微鏡

写真を図２に示す。

[0088] [表1]

アクリル系重合体		実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	比較例１
		重合体A	重合体B	重合体C	重合体D	重合体E	重合体F
重合方法		乳化重合	乳化重合	乳化重合	乳化重合	乳化重合	懸濁重合
界面活性剤	種類	DSS	DSS	DBS	DSS	PSF	HPMC
	総量（重量部）	0.5	5.0	5.0	1.0	5.0	0.4
	メタノール溶解性	○	○	○	○	○	×
粉末の取得方法		蒸発乾固（洗浄無）	蒸発乾固（洗浄無）	蒸発乾固（洗浄無）	蒸発乾固（洗浄無）	蒸発乾固（洗浄無）	蒸発乾固（洗浄無）
粉末のガラス転移温度[℃]		115	115	115	125	115	114
溶液ドープヘイズ[%]		0.7	1.4	0.3	0.05	4.7	8.1
フィルムヘイズ[%]		0.22	0.38	0.57	0.25	1.64	0.54
フィルム発泡性	点数(悪1～5良)	5	5	5	5	4	2

[0089] 表１に示すように、実施例１～５のアクリル系重合体Ａ～Ｅ含有樹脂組成物は、溶液ドープのヘイズが５％以下であり、該組成物を溶液流延法で製膜したアクリル系樹脂フィルムの発泡性は非常に良好で、外観美麗なフィルムが得られることが分かる。また、前記アクリル系樹脂フィルムのヘイズは２％以下であり、透明性の高いフィルムが得られていることも分かる。このような外観美麗で透明性の高いアクリル系樹脂フィルムは、偏光子保護フィルム等の光学フィルムへ好適に適用することができる。

一方、イオン系乳化剤を含まず、非イオン系の界面活性剤を含有する比較例１のアクリル系重合体Ｆ含有樹脂組成物は、溶液ドープのヘイズが５％を超えており、該組成物を溶液流延法で製膜したアクリル系樹脂フィルムの発泡性は低い評価で、外観美麗なフィルムを得ることができなかった。

請求の範囲

[請求項1] メタクリル酸メチル単位３０～１００重量%、及び、これと共重合可能な他の単量体単位０～７０重量%を構成単位とするアクリル系重合体と、イオン系乳化剤とを含み、前記イオン系乳化剤の含有量が前記アクリル系重合体１００重量部に対して０．１重量部～１０重量部である、溶液流延法によるフィルム製造用アクリル系樹脂組成物。

[請求項2] 前記イオン系乳化剤が，スルホン酸塩である、請求項１に記載の溶液流延法によるフィルム製造用アクリル系樹脂組成物。

[請求項3] 前記スルホン酸塩が、リチウム塩、ナトリウム塩、及び、カリウム塩からなる群より選択される少なくとも１種を含む、請求項２に記載の溶液流延法によるフィルム製造用アクリル系樹脂組成物。

[請求項4] 前記スルホン酸塩が、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩－ホルムアルデヒド縮合物、アルキルナフタレンスルホン酸塩、及び、Ｎ－メチル－Ｎ－アシルタウリン塩からなる群より選択される少なくとも１種を含む、請求項２又は３に記載の溶液流延法によるフィルム製造用アクリル系樹脂組成物。

[請求項5] 前記共重合可能な他の単量体単位が、エステル部位の炭素数が１～２０である（メタ）アクリル酸エステル単位（ただし、メタクリル酸メチルを除く）、及び／又は、マレイミド単位を含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の溶液流延法によるフィルム製造用アクリル系樹脂組成物。

[請求項6] 前記共重合可能な他の単量体単位の含有量が、前記アクリル系重合体の構成単位全量のうち０．１重量%～５０重量%である、請求項１～５のいずれか１項に記載の溶液流延法によるフィルム製造用アクリル系樹脂組成物。

[請求項7] 前記アクリル系重合体１００重量部に対して、コア・シェル構造を有するグラフト共重合体１重量部～５０重量部をさらに含む、請求項

１～６のいずれか１項に記載の溶液流延法によるフィルム製造用アクリル系樹脂組成物。

[請求項8] 前記アクリル系重合体の重量平均分子量が５０万以上である、請求項１～７のいずれか１項に記載の溶液流延法によるフィルム製造用アクリル系樹脂組成物。

[請求項9] 塩化メチレン９５重量％とメタノール５重量％の混合溶媒中に、前記アクリル系樹脂組成物を５重量％濃度で含む溶液ドープのヘイズが、５％以下である、請求項１～８のいずれか１項に記載の溶液流延法によるフィルム製造用アクリル系樹脂組成物。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載のアクリル系樹脂組成物を溶液流延法で成形してなる樹脂フィルム。

[請求項11] 前記樹脂フィルムのヘイズが２％以下である、請求項１０に記載の樹脂フィルム。

[請求項12] 前記樹脂フィルムが、他基材表面への積層保護用フィルムである、請求項１０又は１１に記載の樹脂フィルム。

[請求項13] 前記樹脂フィルムが、偏光子保護フィルムである、請求項１０～１２のいずれか１項に記載の樹脂フィルム。

[請求項14] 偏光子と、請求項１３に記載の樹脂フィルムを積層してなる偏光板。

[請求項15] 請求項１４に記載の偏光板を含む、ディスプレイ装置。

[請求項16] 請求項１～９のいずれか１項に記載のアクリル系樹脂組成物を製造する方法であって、

イオン系乳化剤の存在下で乳化重合又は懸濁重合を実施し、前記アクリル系重合体と水を含む混合液を得る工程、及び

前記混合液に対して、洗浄操作を実施することなく、乾燥操作を実施する工程、を含む、製造方法。

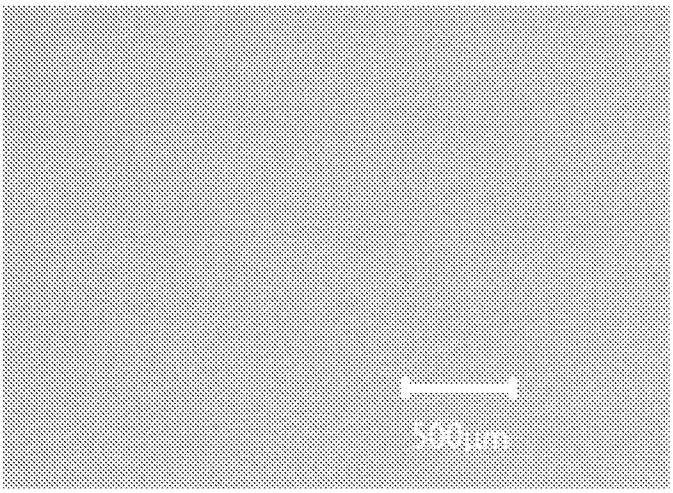
[請求項17] 請求項１～９のいずれか１項に記載のアクリル系樹脂組成物と溶媒を含むドープを溶液流延法でフィルム成形する工程を含む、樹脂フィ

ルムの製造方法。

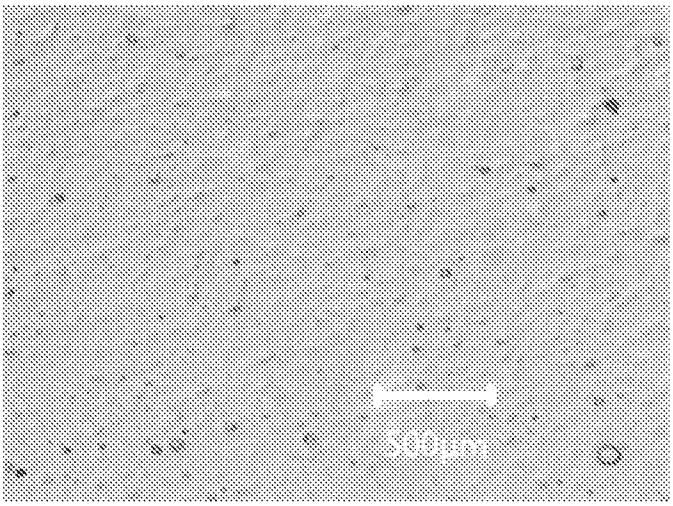
[請求項18] 前記溶媒は、アルコールを１～２５重量％含む、請求項１７に記載の樹脂フィルムの製造方法。

[請求項19] 前記アルコールが、エタノール及び／又はメタノールである、請求項１８に記載の樹脂フィルムの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/045605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 33/12(2006.01)i; ***C08J 5/18***(2006.01)i; ***C08K 5/42***(2006.01)i; ***C08L 51/06***(2006.01)i
FI: C08L33/12; C08K5/42; C08J5/18; C08L51/06

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)

C08L33/12; C08J5/18; C08K5/42; C08L51/06

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2019-6865 A (KURARAY CO) 17 January 2019 (2019-01-17) claims, paragraphs [0013]-[0064],[0071]-[0112]	1-19
X	JP 2020-147697 A (KURARAY CO) 17 September 2020 (2020-09-17) claims, paragraphs [0012]-[0052], [0058]-[0084], [0085]-[0106]	1-19
A	WO 2020/067218 A1 (KURARAY CO) 02 April 2020 (2020-04-02) entire text	1-19
A	WO 2017/200032 A1 (KURARAY CO) 23 November 2017 (2017-11-23) entire text	1-19
A	JP 2017-52921 A (KANEKA CORP.) 16 March 2017 (2017-03-16) entire text	1-19
A	JP 2007-77180 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD) 29 March 2007 (2007-03-29) entire text	1-19
A	JP 6-172466 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 21 June 1994 (1994-06-21) entire text	1-19

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 February 2022	**01 March 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/045605

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-6865 A	17 January 2019	(Family: none)	
JP 2020-147697 A	17 September 2020	(Family: none)	
WO 2020/067218 A1	02 April 2020	CN 112752640 A entire text	
WO 2017/200032 A1	23 November 2017	TW 201811909 A entire text	
JP 2017-52921 A	16 March 2017	(Family: none)	
JP 2007-77180 A	29 March 2007	(Family: none)	
JP 6-172466 A	21 June 1994	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/045605

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 33/12(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08K 5/42(2006.01)i; C08L 51/06(2006.01)i
FI: C08L33/12; C08K5/42; C08J5/18; C08L51/06

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））

C08L33/12; C08J5/18; C08K5/42; C08L51/06

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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 2019-6865 A (株式会社クラレ) 17.01.2019 (2019-01-17) 特許請求の範囲、段落[0013]-[0064],[0071]-[0112]	1-19
X	JP 2020-147697 A (株式会社クラレ) 17.09.2020 (2020-09-17) 特許請求の範囲、段落[0012]-[0052],[0058]-[0084],[0085]-[0106]	1-19
A	WO 2020/067218 A1 (株式会社クラレ) 02.04.2020 (2020-04-02) 全文	1-19
A	WO 2017/200032 A1 (株式会社クラレ) 23.11.2017 (2017-11-23) 全文	1-19
A	JP 2017-52921 A (株式会社カネカ) 16.03.2017 (2017-03-16) 全文	1-19
A	JP 2007-77180 A (第一工業製薬株式会社) 29.03.2007 (2007-03-29) 全文	1-19
A	JP 6-172466 A (大日本インキ化学工業株式会社) 21.06.1994 (1994-06-21) 全文	1-19

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
07.02.2022	01.03.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
前田　孝泰 4J 2588

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/045605

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-6865 A	17.01.2019	（ファミリーなし）	
JP 2020-147697 A	17.09.2020	（ファミリーなし）	
WO 2020/067218 A1	02.04.2020	CN 112752640 A 全文	
WO 2017/200032 A1	23.11.2017	TW 201811909 A 全文	
JP 2017-52921 A	16.03.2017	（ファミリーなし）	
JP 2007-77180 A	29.03.2007	（ファミリーなし）	
JP 6-172466 A	21.06.1994	（ファミリーなし）	